

NOTICE



SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. S. CLOËZ,

DOCTEUR ÈS SCIENCES, EXAMINATEUR DES ÉLÈVES A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
AIDE-NATURALISTE AU MUSÉUM D'HISTOIRE NATURELLE,
MEMBRE DU CONSEIL DE LA SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT (ARTS CHIMIQUES),
LAURÉAT DE L'INSTITUT.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,
Quai des Augustins, 55.

1877

LISTE DES TRAVAUX SCIENTIFIQUES DE M. CLOËZ

(DÉCEMBRE 1876).

CHIMIE MINÉRALE.

CHIMIE ORGANIQUE.

CHIMIE ANALYTIQUE.

CHIMIE APPLIQUÉE.

VARIA.



NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. S. CLOËZ,

DOCTEUR ÈS SCIENCES, EXAMINATEUR DES ÉLÈVES A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
AIDE-NATURALISTE AU MUSÉUM D'HISTOIRE NATURELLE,
MEMBRE DU CONSEIL DE LA SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT (ARTS CHIMIQUES),
LAURÉAT DE L'INSTITUT.

CHIMIE MINÉRALE.

I.

Mémoire sur un nouveau genre de sels obtenu par l'action de l'hydrogène sulfuré sur les arséniates (en commun avec M. Bouquet).

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. XIX, p. 1100, 1844. — Annales de Chimie et de Physique, 3e série, t. XIII, p. 44.)

Berzélius avait constaté la formation d'un sulfosel par l'action prolongée de l'acide sulfhydrique sur la dissolution d'un arséniate alcalin; il y avait réduction complète ou plutôt remplacement de tout l'oxygène par une quantité équivalente de soufre.

Dans ce travail, la substitution n'a pas été poussée aussi loin : une partie seulement de l'oxygène de l'acide a été remplacée par du soufre; on a obtenu un sel à composition définie, parfaitement cristallisé, dont

l'acide a été désigné sous le nom d'*acide sulfoxyarsénique*, mais qu'il conviendrait mieux d'appeler *acide dithionarsénique*.

Cet acide n'a pas été obtenu à l'état libre; quand on essaye de l'isoler, il se décompose en soufre et en acide arsénieux.

La composition du sel correspond exactement à celle de l'arséniate acide de potasse.

A l'époque où ce travail a paru, on ne connaissait pas de composés de cette nature. C'est le premier exemple d'un acide contenant à la fois comme élément électronégatif de l'oxygène et du soufre; depuis, M. Wurtz a obtenu des produits analogues avec le phosphore, ce corps dont la plupart des combinaisons correspondent à celles de l'arsenic.

Il existe, en outre, un certain nombre de sels semblables, mais appartenant à des genres différents. Je citerai notamment le séléniosulfate de potasse, que j'ai obtenu en chauffant du sélénium en poudre fine avec une solution concentrée de sulfite neutre de potasse.

II.

Sur le chlorosulfure d'antimoine.

(Annales de Chimie et de Physique, 3e série, t. XXX, p. 374; 1850.)

Ce composé, analogue au chlorosulfure de phosphore de Sérullas, s'obtient, comme ce dernier, par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le perchlorure négatif; la réaction donne lieu à une élévation de température; il se dégage de l'acide chlorhydrique, et l'on obtient finalement une matière fondue solidifiable par le refroidissement : c'est le chlorosulfure en question. Comme ses congénères, il est peu stable; l'humidité le décompose rapidement. Il en est de même des alcalis; la nature des produits formés dans ces conditions reste à examiner.

III.

Recherches expérimentales sur la nitrification.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. XLI, p. 935; 1855.)

IV.

Recherches sur la nitrification et considérations générales sur le rôle des nitrates dans la végétation.

(Leçons de Chimie professées en 1861 à la Société Chimique de Paris, p. 113, et brochure in-8 de 62 pages.)

J'ai établi dans ces recherches la formation du nitre par le passage d'un courant d'air purifié convenablement sur divers corps poreux imprégnés d'une solution de carbonate de potasse pur.

La nitrification est un phénomène très-complexe résultant de diverses causes, qui opèrent ensemble ou séparément; parmi ces causes, je crois pouvoir citer, comme ayant la plus grande part d'influence :

1° La présence de l'acide nitrique dans l'air;

2° La formation du même acide par la combinaison directe de l'azote avec l'oxygène, dans les nombreux phénomènes naturels d'oxydation où l'air intervient, l'acide nitrique se formant dans ce cas par une sorte d'entraînement;

3° La production de l'acide nitrique dans le sol par l'oxydation de l'ammoniaque et des sels ammoniacaux;

4° Enfin la formation du même acide aux dépens de l'azote des matières organiques azotées, ou des engrais enfouis dans le sol.

Ce travail avait pour but essentiel de montrer que la production de l'acide nitrique pouvait avoir lieu dans les expériences instituées par M. Ville pour démontrer l'assimilation directe de l'azote de l'air par les plantes. Il est probable que, si la question était examinée de nouveau, elle serait jugée différemment qu'elle ne l'a été par la Commission de l'Académie des Sciences; car il est incontestable que la production d'un nitrate dans les conditions que j'ai indiquées entache d'erreur les résultats des expériences faites pour résoudre la question.

V.

Recherche de l'iode libre dans l'air atmosphérique.

(Bulletin de la Société Philomathique, 1857. — Journal *l'Institut*, 1857, p. 192. — Recueil des travaux de la Société d'Émulation pour les Sciences pharmaceutiques, t. II, p. 45.)

C'est un travail accessoire à celui de l'auteur sur la nitrification.

VI.

Faits relatifs aux divers états du soufre séparé de ses combinaisons.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. XLVI, p. 485, et t. XLVII, p. 819. — Recueil des travaux de la Société d'Émulation pour les Sciences pharmaceutiques, t. II, p. 149. — Journal *l'Institut*, 1858, p. 85.)

Ce travail a été entrepris pour montrer qu'il n'y a aucune relation entre le rôle électrochimique que l'on fait jouer au soufre dans ses combinaisons et les diverses modifications que ce corps présente à l'état de liberté.

Il y a encore aujourd'hui des chimistes partisans des théories électrochimique, dualistique ou d'antagonisme, qui considèrent certains corps simples comme pouvant exister dans leurs diverses combinaisons sous deux états opposés, jouant, dans les uns, le rôle de corps ou d'élément électronégatif ou comburant, et dans les autres, au contraire, le rôle de corps électropositif ou combustible.

Le soufre, par exemple, offre le premier de ces états dans ses combinaisons avec l'hydrogène et les métaux, tandis que, dans les composés nombreux qu'il forme avec l'oxygène, le chlore et le brome, il est dans un état électrique opposé, c'est-à-dire électropositif.

On a pu se demander si les états électriques, essentiellement relatifs, des corps combinés se manifestent par des différences sensibles dans les propriétés des corps séparés de leurs combinaisons. Pour ce qui concerne le soufre en particulier, existe-t-il une relation constante entre le rôle que l'on fait jouer à ce corps dans ses combinaisons et les diverses modifications qu'il présente à l'état de liberté ?

Dans un travail fort remarquable de M. Berthelot, cette question a été résolue affirmativement. D'après ce savant chimiste, « les différents états du soufre libre peuvent être ramenés à deux variétés fondamentales, correspondant au double rôle du soufre dans ses combinaisons; si ce corps remplit le rôle d'élément électronégatif ou comburant, analogue au chlore, à l'oxygène, il se manifeste sous forme de soufre cristallisé, octaédrique, soluble dans le sulfure de carbone; au contraire, s'il joue le rôle d'élément électropositif ou combustible, analogue à l'hydrogène et aux métaux, il se manifeste sous forme de soufre amorphe insoluble dans les dissolvants proprement dits ».

De nombreuses expériences, faites sur ce sujet intéressant, ne m'ont pas paru confirmer les relations admises par M. Berthelot; j'ai été conduit par suite à considérer les diverses modifications du soufre séparé de ses combinaisons, comme devant être attribuées le plus souvent aux conditions physiques dans lesquelles ce corps prend naissance et quelquefois aussi à l'influence des agents chimiques qu'il rencontre au moment de sa séparation.

Je crois avoir établi que l'on peut, en général, extraire à volonté d'une même combinaison sulfurée du soufre insoluble ou soluble, suivant que l'on opère brusquement ou lentement; en d'autres termes, l'état du soufre séparé d'une combinaison dépend moins de la nature de la combinaison elle-même que du procédé employé pour opérer la séparation : il n'y a conséquemment aucune relation entre l'état de solubilité ou de non-solubilité du soufre libre et le rôle électrochimique de ce corps dans les combinaisons.

VII.

Production d'acide nitrique et de nitrates par l'action du permanganate de potasse sur les matières organiques azotées (en commun avec M. Guignet).

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. XLVII, p. 710; 1858. — Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. CVIII, s. 378.)

En chauffant une matière organique azotée avec une dissolution de permanganate de potasse, on obtient constamment du nitrate de po-

tasse; l'azote de l'ammoniaque s'oxyde de la même manière, mais en partie seulement, une portion de cet élément se dégageant à l'état de liberté.

Ces expériences ont servi à éclairer et à compléter la théorie de la nitrification. Il n'y a pas de permanganate de potasse dans la terre nitrifiable, mais on y trouve, en général, des oxydes de fer et de manganèse qui agissent de la même manière en cédant de l'oxygène aux matières organiques avec lesquelles ils sont en contact.

Le permanganate de potasse est très-souvent employé aujourd'hui dans les laboratoires comme moyen d'oxydation : c'est un réactif précieux que l'industrie pourra certainement utiliser avec profit.

VIII.

Présence de l'acide nitrique libre et des composés nitreux oxygénés dans l'air atmosphérique.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LII, p. 527. — Journal *l'Institut*, 1861, p. 106. — Chemical News, t. IV, p. 285.)

L'auteur a obtenu une quantité notable de nitrate alcalin, en faisant passer de l'air ordinaire dans une solution de carbonate de potasse pur. La proportion d'acide nitrique libre contenu dans l'air est quelquefois assez grande pour rougir le papier bleu de tournesol.

Ce travail se rattache aux recherches antérieures de l'auteur sur la nitrification et sur l'emploi du papier ioduro-amidonné comme réactif de l'ozone.

On a nié la présence de l'acide nitrique libre dans l'air; mais, les expériences, répétées plusieurs fois, ayant donné toujours les mêmes résultats positifs, je maintiens résolûment le fait annoncé dans ce travail.

IX.

Action de la lumière sur le papier ozonométrique ioduro-amidonné. Emploi de ce papier comme réactif de l'ozone.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. XLIII, p. 38; 1856. — Annales de Chimie et de Physique, 3e série, t. L, p. 80.)

Les nombreuses observations ozonométriques recueillies depuis une trentaine d'années n'ont donné jusqu'ici que des résultats contradictoires; il devait en être ainsi *a priori* d'après la nature du réactif employé.

Ce réactif, en effet, ne se colore pas seulement sous l'influence de l'oxygène ozoné, mais encore par plusieurs autres causes signalées par l'auteur.

Les composés acides oxygénés de l'azote qui se trouvent dans l'air, l'acide formique résultant de l'oxydation lente d'une foule de substances organiques, les huiles essentielles hydrocarbonées et oxygénées sont les causes les plus fréquentes qui contribuent à la coloration du papier dit *ozonométrique*.

Mais, en l'absence même de ces corps, le papier ioduro-amidonné peut se colorer dans l'air humide sous l'influence de la lumière solaire. C'est un fait important établi par l'auteur, fait que l'on pouvait d'ailleurs prévoir d'après les expériences que M. Chevreul a fait connaître dans ses *Recherches chimiques sur la teinture*.

X.

Sur l'origine de l'ozone atmosphérique. État de l'oxygène dégagé par les plantes.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. XLIII, p. 762. — Annales de Chimie et de Physique, 3e série, t. L. — Bulletin de la Société chimique de Paris, t. III, p. 86.

On a cru pendant longtemps, et quelques chimistes admettent encore que l'oxygène provenant de la décomposition de l'acide carbonique par les parties vertes des plantes, sous l'influence de la lumière,

est toujours plus ou moins ozoné : c'est une erreur que j'ai signalée et démontrée dans mon travail, à l'aide d'expériences variées aussi précises et rigoureuses que le sujet le comporte.

XI.

Acide séléniosulfurique.

(Bulletin de la Société chimique, t. IV, p. 419.)

La constitution typique de l'acide hyposulfureux SO^2S peut être assimilée à celle de l'acide sulfurique SO^2O. Les modes semblables de production et de décomposition de ces acides autorisent cette manière de voir.

L'analogie bien connue du sélénium avec le soufre m'a conduit à essayer la production de l'acide séléniosulfurique au moyen du sélénium et d'un sulfite neutre alcalin, de la même manière qu'on forme l'acide thiosulfurique ou hyposulfureux avec le soufre et un sulfite. L'expérience a confirmé complétement mes prévisions; j'ai obtenu un nouveau sel bien cristallisé, contenant du potassium, du soufre, de l'oxygène et du sélénium, pouvant être considéré comme un hyposulfite dans lequel la moitié du soufre se trouve remplacée par une quantité équivalente de sélénium.

XII.

Cristallisation de l'or et des métaux de la famille du platine.

(Bulletin de la Société chimique, t. V, p. 162.)

Le nouveau moyen employé pour obtenir ces métaux cristallisés repose sur la formation et la décomposition en quelque sorte simultanée des chlorures par l'action d'une température assez élevée, mais inférieure à celle de la fusion du métal.

On fait arriver un courant de chlore sec, pur ou mélangé de gaz acide chlorhydrique, sur le métal laminé contenu dans une nacelle placée au milieu d'un tube en porcelaine chauffé au rouge : il se forme un chlorure qui se décompose partiellement sur place, en formant des

cristaux très-nets, appartenant au système cubique; une fraction du chlorure volatilisé, ou entraîné mécaniquement par le courant gazeux, se décompose presque entièrement au delà de la nacelle, en donnant lieu à la formation de cristaux très-beaux, généralement plus volumineux que ceux formés sur place.

Cette méthode a été employée avec succès pour la cristallisation de l'or, de l'iridium, du platine et du palladium : elle est applicable à tous les métaux dont les chlorures sont facilement décomposables par la chaleur.

XIII.

Nouveau mode de traitement du speiss et du kupfernickel.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, p. 41, t. XLVI. — Journal *l'Institut*, 1857, p. 423.)

La matière première employée pour la préparation du nickel métallique est ordinairement un arséniosulfure de nickel mélangé de proportions variables de cobalt, de fer, de cuivre et d'antimoine.

L'élimination de l'arsenic contenu dans le produit naturel appelé *nickeline* ou *kupfernickel*, et dans le produit des usines connu sous le nom de *speiss*, se fait aisément en formant du sulfure d'arsenic soluble dans les sulfures alcalins, ou en produisant par oxydation de l'acide arsénique dont les combinaisons avec les alcalis sont solubles dans l'eau.

Ce mode de traitement ne débarrasse pas le nickel de tous les métaux qui se trouvent dans le minerai ; il faut le soumettre à un traitement supplémentaire compliqué pour lui enlever le cuivre, le plomb, le fer et le cobalt.

J'ai cherché à simplifier la méthode employée, en me basant sur l'action de l'acide sulfureux sur l'acide arsénique qu'il ramène à l'état d'acide arsénieux, et sur la précipitation complète et rapide de ce dernier corps par l'hydrogène sulfuré.

On soumet d'abord le minerai réduit en poudre fine à un grillage soigné, de manière à chasser le soufre et la majeure partie de l'arsenic; on traite à chaud le produit oxydé par l'acide chlorhydrique concentré;

puis on ajoute à la solution décantée du bisulfite de soude en excès, on chauffe doucement pour achever la réduction de l'acide arsénique, puis on fait bouillir de manière à chasser l'excès d'acide sulfureux employé.

Dans la liqueur acide encore tiède, on fait passer un courant d'acide sulfhydrique qui précipite l'arsenic, le plomb, le cuivre et l'antimoine. Il ne reste plus mélangé au nickel que le cobalt et le fer, dont on se débarrasse facilement au moyen de la craie après les avoir suroxydés.

CHIMIE ORGANIQUE.

XIV.

Mémoire sur l'éther chloroformique de l'alcool et sur les produits qui en dérivent.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, 1re *Partie :* t. XXI, p. 69; 1845; 2e *Partie :* t. XXI, p. 873. — Annales de Chimie et de Physique, 3e série, t. XVII, p. 297.)

Ce travail m'a conduit à la découverte de la trichloracétamide. C'était le premier exemple d'une amide chlorée, correspondant à un acide connu, l'acide trichloracétique de M. Dumas.

Les produits de l'action du chlore sur l'éther acétique de l'esprit-de-bois ont été étudiés comparativement avec ceux fournis par l'action du même agent sur l'éther formique de l'alcool; cet examen m'a permis de constater l'identité complète des produits ultimes obtenus dans les deux cas, c'est-à-dire que l'éther perchloroformique de l'alcool vinique ne diffère en rien de l'éther perchloracétique de l'esprit-de-bois.

Cette observation présente une certaine importance théorique; elle montre que le groupement moléculaire qui diffère beaucoup dans les produits primitifs, le formiate éthylique et l'acétate méthylique, se

trouve le même dans les produits où la totalité de l'hydrogène a été remplacée par du chlore; il y a encore, si l'on veut, conservation du type mécanique; mais le type chimique a disparu, quelle que soit d'ailleurs la manière d'envisager la constitution des corps soumis à l'expérience.

Dans le cours de ce travail, j'ai constaté la décomposition de l'éther perchloracétique par la chaleur; il se fait un véritable dédoublement, et l'on obtient de l'aldéhyde perchlorée absolument pure.

J'ai indiqué en outre, dans mon Mémoire, la formation d'une amide phosphorée, la chloracéthyphide, analogue à la chloracétamide; on obtient ce produit en faisant passer de l'hydrogène phosphoré gazeux parfaitement sec dans l'aldéhyde perchlorée. C'est le premier exemple de la production d'une amide où le phosphore remplace l'azote.

XV.

Note sur l'acide dithiophosphovinique.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. XXIV, p. 388; 1847.)

En cherchant à produire l'acide du phosphore correspondant à l'acide dithionarsénique, l'auteur a été conduit à essayer l'action du chlorosulfure de phosphore de Sérullas sur l'alcool; il a obtenu ainsi une espèce d'acide vinique tout à fait semblable à l'acide phosphovinique de Pelouze.

Les combinaisons de l'acide dithiophosphovinique avec la potasse, la soude, la chaux et la baryte sont solubles et cristallisables. Le dithiophosphovinate de plomb s'obtient par double décomposition. C'est un précipité blanc insoluble qui noircit au bout de quelque temps.

En soumettant à l'action de la chaleur les dithiophosphovinates desséchés, on obtient un liquide sulfuré très-volatil, à odeur infecte, qui paraît être du mercaptan; le résidu de la distillation est un phosphate.

XVI.

Sur l'éther dithiophosphorique.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. XLIV, p. 482.)

J'ai obtenu l'éther neutre correspondant à l'acide dithiophosphovinique, en traitant l'éthylate de soude tenu en suspension dans de l'éther anhydre par le chlorosulfure de phosphore. Le produit de la réaction est un liquide huileux, volatil, insoluble dans l'eau.

Ce nouveau mode de production des éthers pourra être utilisé dans quelques cas, où l'on a un chlorure négatif correspondant à un acide oxygéné. Les éthers arsénieux, stannique et titanique pourraient peut-être s'obtenir par ce procédé: l'auteur n'a pas tenté l'expérience.

XVII.

Note sur la préparation de l'acide formique.

(Recueil des travaux de la Société d'Émulation pour les Sciences pharmaceutiques, t. I, p. 138; 1847.)

L'ancien procédé de préparation de l'acide formique, par l'oxydation du sucre au moyen de l'acide sulfurique étendu et du bioxyde de manganèse, ne donnait qu'une très-faible quantité de produit.

Dans cette Note, j'ai indiqué le moyen de doubler le rendement en acide en ajoutant de temps en temps au mélange réagissant de l'eau en volume égal au volume du liquide distillé. De cette façon, l'acide sulfurique ne se concentre pas, il ne se forme pas d'acide sulfureux, et l'on obtient en définitive une quantité d'acide beaucoup plus grande que par le procédé ordinaire.

Le nouveau procédé de M. Berthelot pour la préparation de l'acide formique au moyen de l'acide oxalique, chauffé avec la glycérine, doit être préféré aujourd'hui; il est d'abord beaucoup plus productif, et il est aussi d'une exécution très-facile.

XVIII.

Sur la cyanamide (en commun avec M. Cannizzaro).

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. XXXII, p. 62; 1851.)

Berthollet considérait le chlorure de cyanogène comme un acide qu'il désignait sous le nom d'*acide chlorocyanique*. Cette manière de voir a été appuyée par M. Bineau, qui a annoncé la formation d'un chlorocyanate d'ammoniaque résultant de la combinaison du chlorure de cyanogène avec le gaz ammoniac. (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LVII, p. 234.)

Le bromure et le chlorure de cyanogène avaient donné à M. Bineau le bromocyanate et l'iodocyanate d'ammoniaque. Il résulte de nos recherches que tous ces prétendus sels sont des mélanges d'une substance unique, la *cyanamide*, avec du chlorhydrate, du bromhydrate ou de l'iodhydrate d'ammoniaque.

Le mode de préparation de la cyanamide consiste à faire arriver simultanément dans de l'éther rectifié anhydre le gaz ammoniac sec et le chlorure de cyanogène gazeux dans les proportions convenables pour la réaction, en évitant surtout un excès de gaz ammoniac; il faut avoir soin, en outre, de plonger le vase contenant l'éther dans l'eau froide pour empêcher l'élévation de la température. Le chlorhydrate d'ammoniaque étant complétement insoluble dans l'éther se sépare par le filtre, et, en soumettant le liquide filtré à la distillation au bain-marie, la cyanamide reste à l'état de pureté comme résidu dans la cornue.

La cyanamide est un corps remarquable par ses propriétés, et dont les métamorphoses sont nombreuses : c'est ainsi que la chaleur la transforme en une substance polymérique basique, la *mélamine;* l'eau et les acides étendus la changent en urée. Elle donne avec plusieurs acides amidés des combinaisons définies; de même avec les aldéhydes, elle fournit toute une série de composés nouveaux et intéressants. C'est une substance autour de laquelle pivote, pour ainsi dire, une série de combinaisons qui s'y rattachent par leur origine, par leurs propriétés et par leur composition.

Liebig avait donné le nom de *cyanamide* à un composé fourni par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure de cyanogène solide. C'est un produit complétement différent de celui qui fait l'objet de notre travail, par sa composition aussi bien que par ses propriétés. Les ouvrages de Chimie récemment publiés le désignent sous le nom de *chlorocyanamide*. (*Voir* Liebig, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LVI, p. 51. — Bineau, mêmes *Annales*, t. LXX, p. 254. — Laurent et Gerhardt, mêmes *Annales*, 3e série, t. IX, p. 90.)

XIX.

Sur les amides cyaniques obtenues par l'action du chlorure de cyanogène gazeux sur les bases organiques (en commun avec M. Cahours).

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. XXXVIII, p. 354; 1854.)

Le chlorure de cyanogène se comporte avec la plupart des bases organiques absolument comme avec l'ammoniaque. On obtient toujours l'amide cyanique à l'état de mélange avec le chlorhydrate de la base.

La généralité de la réaction avait été signalée dans le travail précédent sur la cyanamide, et dont celui-ci forme en quelque sorte le complément. Nos expériences nouvelles ont eu pour objet l'étude des produits obtenus avec plusieurs ammoniaques composées primaires et secondaires, telles que la méthylamine, l'éthylamine, l'amylamine, l'aniline, la diéthylamine, l'éthylaniline, etc. Les nombreux produits obtenus et étudiés ont tous une composition bien déterminée; ils ont, en général, une grande tendance à se dédoubler sous l'influence de la chaleur, en fournissant des composés plus stables, neutres ou faiblement basiques.

Nous avons montré les premiers, dans ce travail, que la mélaniline produite directement par l'action du chlorure de cyanogène sur l'aniline est le résultat de l'action de la chaleur sur le mélange de la cyananilide et du chlorhydrate d'aniline. Nous avons pu faire cette espèce de synthèse, en prenant les produits isolés dans le rapport de leurs équivalents, et en soumettant ensuite le mélange pendant six heures à une température de 120 degrés. Le produit formé est du chlorhydrate de mélaniline.

Le chlorure de cyanogène, destiné aux réactions, a été obtenu par un nouveau procédé, plus simple que celui de Sérullas. Ce procédé consiste à faire réagir l'hydrate de chlore formé dans de l'eau à zéro sur le cyanure de mercure cristallisé; le chlorure cyanique formé est séparé de l'eau par la chaleur et recueilli dans un récipient cylindrique convenablement refroidi par un mélange de glace et de sel; on obtient ainsi facilement, en une seule opération, une centaine de grammes de chlorure de cyanogène liquéfié.

XX.

Nouveau groupe de bases volatiles dérivées de la liqueur des Hollandais.

(Société Philomathique, 4 juin 1853. — Journal *l'Institut*, 1853, p. 71.)

En traitant la liqueur des Hollandais (éthylène bichloré) par une solution alcoolique de potasse, M. Regnault a décomposé ce produit en acide chlorhydrique qui a formé du chlorure de potassium, et en un composé gazeux liquéfiable, l'hydrogène carboné chloré ou chlorure d'aldéhydène C^4H^3Cl; d'après cette réaction, on a pu représenter la constitution de la liqueur des Hollandais par la formule C^4H^3Cl, HCl, et appliquer une formule semblable, non-seulement au produit bromé correspondant, mais encore à tous les composés chlorés, bromés et iodés des hydrocarbures $C^{2n}H^{2n}$, homologues de l'éthylène.

C'est en partant de ce point de vue que j'ai été conduit à essayer l'action de l'*ammoniaque et des autres bases volatiles* sur les composés de la forme $C^{2n}H^{2n}R^2$ ou $C^{2n}H^{2n-1}R, HR$, dont le nombre était déjà considérable en 1852, à l'époque où j'ai commencé mon travail : je comptais produire ainsi des bases de la forme $C^{2n}H^{2n+1}Az$ et leurs dérivées.

L'expérience faite avec la solution alcoolique d'ammoniaque et le dibromure d'éthylène a paru confirmer mes prévisions; il s'est formé dans le liquide un dépôt abondant de bromhydrate d'ammoniaque, et il est resté en dissolution un composé salin d'où la potasse a séparé un liquide peu volatil, possédant une alcalinité énergique.

Ce liquide contenait à l'état de mélange plusieurs bases différentes, à en juger par les points d'ébullition. Dans mes premiers essais, j'en ai

séparé trois, à savoir : la formyliaque C^2H^3Az, l'acétyliaque C^4H^5Az et la propyliaque C^6H^7Az.

Je dois rappeler ici que, à l'époque où mes expériences ont été publiées, il était de règle de n'admettre comme exactes que les formules contenant un nombre pair d'équivalents de carbone et un nombre pair également pour la somme des équivalents réunis de l'hydrogène, de l'azote, du chlore, etc. L'équivalent d'une base organique était représenté par la quantité de cette base saturant un équivalent d'acide chlorhydrique : telles sont les raisons qui m'ont fait admettre les formules C^2H^3Az pour la formyliaque et C^2H^3Az, HCl pour son chlorhydrate. Pour ce qui concerne le sel, mes analyses s'accordaient mieux avec une espèce de combinaison double formée de chlorhydrate d'acétyliaque et de chlorhydrate d'ammoniaque $C^4H^5AzHCl + AzH^3HCl$. Mais je n'ai pas cru pouvoir adopter cette composition, parce que le sel analysé ne présentait pas les caractères d'un sel double.

Après ma première publication, j'ai continué mon travail d'après les mêmes errements, en substituant à l'ammoniaque les bases volatiles découvertes par M. Wurtz.

J'avais annoncé déjà que *la formyliaque réagit même à froid sur les éthers bromhydriques de l'esprit-de-bois, de l'alcool et de l'huile de pommes de terre, en produisant des bromhydrates de nouvelles bases dont on pouvait aisément prévoir la composition.* (Extrait des *Procès-verbaux des séances de la Société Philomathique*, 1853, p. 73.)

On peut juger, par cette citation, du nombre de corps que j'ai eu à examiner dans l'espace de cinq ans, jusqu'au moment où l'on a appliqué aux bases la polyatomicité admise déjà depuis longtemps pour les acides.

En appliquant à la découverte dont je me croyais le légitime auteur une interprétation conforme aux idées nouvelles et en modifiant légèrement, d'après ces idées, les formules que j'avais admises, M. Hofmann m'a privé du fruit d'un travail long et pénible. Il est arrivé à propos, et il a su exploiter fructueusement et à mon détriment une mine féconde, dont tous les filons ne sont pas épuisés. Je crois avoir quelque droit de me plaindre de la manière dont M. Hofmann s'est conduit à mon égard; je l'ai dit ailleurs et je le répète, c'est un devoir pour moi de protester contre une façon d'agir dont on a eu jusqu'ici peu d'exemples dans la Science.

XXI.

Sur la constitution des bases éthyléniques.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. XLVI, p. 343. — Journal für praktische Chemie, Bd. LXXIV, s. 84; 1858.)

La détermination de la densité de vapeur de la formyliaque à l'état d'hydrate m'ayant montré que la formule C^2H^3Az,HO correspond à 4 volumes de vapeur, je persistai à conserver cette formule, parce que c'était encore un principe admis à cette époque par les chimistes, que les formules des composés volatils représentaient le plus ordinairement 4 volumes de vapeur.

D'après la formule doublée proposée par M. Hofmann, l'équivalent $C^4H^8Az^2,H^2O^2$ correspondait à 8 volumes : c'était une anomalie que l'on a expliquée depuis, en admettant la séparation de l'eau par un phénomène de dissociation.

La discussion engagée relativement à la constitution des bases éthyléniques a nécessité, de ma part, de nombreuses expériences dont les résultats m'ont conduit finalement à modifier mon opinion sur le sujet en question. Je ne regrette pas la peine que je me suis donnée pour la recherche de la vérité, je me plains seulement de l'injustice de quelques-uns de mes compatriotes, qui ont attribué à M. Hofmann tout l'honneur de la découverte des bases éthyléniques. Je veux bien reconnaître qu'il a contribué beaucoup à éclairer le sujet; mais je n'en revendique pas moins la part principale dans la découverte que je compare à celle d'un nouveau métal dont j'aurais réalisé un grand nombre de combinaisons.

XXII.

Nouvel acide extrait des eaux mères du fulminate de mercure.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. XXXIV, p. 364; 1852.)

L'emploi du fulminate de mercure, pour la confection des capsules fulminantes, donne à la fabrication de ce produit une extension de plus en plus grande. Le procédé suivi à la capsulerie de Montreuil con-

siste à faire réagir l'alcool sur le nitrate de mercure dans de grandes cornues en verre communiquant avec une série de bonbonnes en grès, destinées à condenser les vapeurs entraînées par la violence de la réaction.

Le liquide qui passe à la distillation est très-acide; il contient des éthers nitreux, formique, acétique, et parmi les acides qu'il renferme se trouve l'acide homolactique, facile à séparer de sa combinaison avec la chaux.

On trouve le même acide homolactique dans les eaux mères du fulminate : on ne peut toutefois tirer de ce fait aucune conclusion relativement à son origine ou à la mise en équation des éléments qui le produisent; car, à chaque opération, on a soin d'ajouter à l'alcool une certaine quantité du liquide condensé dans les bonbonnes. Cette addition a pour but de modérer la réaction; elle procure, en outre, une économie notable sur la consommation de l'alcool.

L'acide homolactique, comme son nom l'indique, est semblable à l'acide lactique; il est isomère avec l'acide glycolique, peut-être même est-il identique avec cet acide : c'est un point qu'on ne peut pas affirmer; et ce qui laisse du doute à cet égard, c'est que l'acide glycolique s'obtient à l'état solide et cristallisé, tandis que notre acide est un liquide de consistance sirupeuse, même après un long séjour dans le vide en présence de l'acide sulfurique. Ce sujet mériterait d'être examiné de nouveau.

XXIII.

Nouvelle série de produits éthérés obtenus par l'action du chlorure de cyanogène sur l'alcool sodé, cyanétholine.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. XLIV, p. 482; 1857.)

Le chlorure de cyanogène gazeux, au contact d'une solution alcaline de potasse ou de soude, donne un chlorure alcalin et du cyanate de potasse ou de soude. En substituant l'alcool sodé $C^4H^5NaO^2$ à la solution de soude, je croyais obtenir l'éther cyanique, tel qu'on le connaissait à l'époque où j'ai fait mes essais, mais il n'en a pas été ainsi. Le produit formé par l'action du chlorure de cyanogène sur l'alcool

sodé présente des caractères particuliers, qui ne permettent pas de le confondre avec les composés éthérés découverts par M. Wurtz, en traitant à chaud le sulfovinate de potasse par le cyanate de la même base. La composition de ces corps est la même : ce sont des isomères dont la constitution moléculaire est essentiellement différente. J'ai donné le nom de *cyanétholine* au produit huileux formé dans mes expériences.

J'ai appliqué ce nouveau mode de préparation de substances éthérées à la production de l'éther dithiophosphorique, en employant le chlorosulfure de phosphore; j'ai signalé également la probabilité de la formation des éthers stannique, titanique et arsénieux, par un moyen tout semblable.

XXIV.

Recherches sur les éthers cyaniques et leurs isomères.

(Thèse de Chimie présentée à la Faculté des Sciences de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques, brochure in-4 de 36 pages; 1866.)

L'étude du produit éthéré obtenu par l'action du chlorure de cyanogène sur l'alcool sodé m'a conduit à considérer ce corps comme le véritable éther cyanique, se comportant avec les réactifs alcalins ou acides comme les éthers composés proprement dits, donnant, par exemple, avec la potasse en dissolution concentrée de l'alcool et un cyanate ou un cyanurate, et avec l'acide chlorhydrique, du chlorure éthylique et de l'acide cyanurique cristallisé. On sait que l'éther cyanique de M. Wurtz donne, avec les mêmes réactifs, une ammoniaque composée, l'éthylamine, et de l'acide carbonique.

J'ai examiné plus particulièrement les éthers cyaniques des alcools vinique, méthylique et amylique : ce sont des liquides huileux plus denses que l'eau, décomposables par la chaleur qui les transforme partiellement en produits isomériques volatils.

Lorsque les alcools employés dans la préparation de ces éthers ne sont pas absolument purs et anhydres, on obtient des produits secondaires cristallisés que l'on doit considérer comme des éthers amidés.

En essayant, en 1860, de produire le chlorure de cyanogène li-

quide Cy^2Cl^2 de M. Wurtz pour le faire réagir sur l'alcool sodé, j'ai reconnu que ce corps est identique avec le chlorure de cyanogène gazeux Cy Cl de Sérullas, qui se solidifie d'après M. Regnault à $-7^{\circ},04$ et entre en ébullition à $+12^{\circ}$. (*Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXVI, p. 482.)

J'ai constaté en même temps que la combinaison de chlorure de cyanogène et d'acide cyanhydrique, décrite par M. Wurtz, est un mélange dont la composition est variable, suivant la quantité de chlore mise en présence de l'acide cyanhydrique.

XXV.

Nouveaux modes de formation de l'éther carbamique ou uréthane.

(Société Philomathique, séance du 20 juin 1857. — Journal *l'Institut*, 1857, p. 207.)

Les eaux mères alcooliques du cyanate de potasse contiennent une quantité notable d'une substance blanche, cristallisable en larges lames transparentes, fusibles et volatiles sans décomposition à une température assez élevée.

Cette substance est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; elle est décomposable par la potasse à chaud, en produisant du carbonate de potasse et en donnant lieu à un dégagement d'ammoniaque; elle présente tous les caractères de l'éther carbamique ou uréthane, et elle en a la composition.

La formation de l'uréthane aux dépens des éléments du cyanate de potasse en dissolution dans de l'alcool peu concentré peut se comprendre, si l'on admet la possibilité de la formation de l'éther carbonique dans ces conditions. Or rien ne s'oppose à ce que cette production ait lieu : les éléments nécessaires s'y trouvent pour ainsi dire à l'état naissant; et, comme il se forme simultanément de l'ammoniaque, l'éther carbonique s'y combine en produisant l'éther amidé correspondant.

J'ai également constaté la formation de l'uréthane dans de l'éther anhydre contenant du chlorure de cyanogène en dissolution; il s'était produit en même temps dans le liquide un dépôt abondant de chlorhydrate d'ammoniaque; il est à noter que l'éther employé ne contenait pas d'alcool ou n'en pouvait contenir que des traces.

XXVI.

Produits de l'action du chlore et du brome sur l'esprit-de-bois.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. XLVIII, p. 642; 1859. — Journal *l'Institut*, 1859, p. 122. — Répertoire de Chimie pure, t. Ier, p. 303. — Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. CXI, s. 178.)

J'ai obtenu au moyen du brome et de l'esprit-de-bois purifié par distillation, après l'avoir agité avec de l'huile d'olive, un produit parfaitement cristallisé, que j'ai désigné d'abord sous le nom de *parabromalide;* ayant reconnu plus tard que ce produit est identique avec le bromoxaforme, découvert par M. Cahours, dans l'action du brome sur les citrates alcalins, et qu'il se forme également quand on fait réagir le brome sur l'éther acétométhylique, je fus amené à en conclure que le bromoxaforme $C^6HBr^5O^4$, dont la composition a été établie par M. Cahours, n'est autre chose que de l'éther méthylacétique pentabromé.

Récemment, M. Grimaux, en examinant un produit bromé cristallisé, obtenu par l'action du brome sur l'acide pyruvique, reconnut que le bromoxaforme est de l'acétone pentabromée, représentée par la formule $C^6HBr^5O^2$, contenant par conséquent 2 équivalents d'oxygène de moins qu'on ne l'avait admis.

L'origine de l'acétone pentabromée, que j'ai obtenue avec l'esprit-de-bois et l'éther acétométhylique, est due évidemment à la présence de l'acétone dans les produits qui ont servi à mes expériences : ce sont des liquides difficiles à séparer par distillation, leurs points d'ébullition étant très-rapprochés.

Parmi les autres produits obtenus de la réaction du brome sur l'alcool méthylique, j'ai signalé l'éther bromométhylique et un composé volatil qui excite le larmoiement et dont il est impossible de supporter l'odeur.

En faisant arriver un courant de chlore dans le même esprit-de-bois refroidi, il s'est formé, comme avec le brome, des produits de substitution parmi lesquels doivent se trouver plusieurs dérivés chlorés de l'acétone.

XXVII.

Action du chlore et du brome sur l'éther citrique, les citrates alcalins, l'éther méthylacétique.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LIII, p. 1120. — Journal *l'Institut*, 1861, p. 119. — Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. CXXII, s. 119.)

Le bromoxaforme et les produits chlorés correspondants, étudiés dans ce travail, doivent être considérés comme des corps dérivés de l'acétone.

Le produit bromé, traité par une dissolution alcoolique d'ammoniaque, m'a donné une amide nouvelle, la *dibromacétamide*, substance soluble dans l'alcool chaud, d'où elle se dépose par le refroidissement sous la forme de longs prismes fusibles à 154 degrés.

L'acétone pentachlorée m'a donné la *dichloracétamide*. En traitant par l'ammoniaque le liquide chloré obtenu par M. Plantamour, en exposant une solution d'acide citrique à l'action du chlore au Soleil, j'ai obtenu de la trichloracétamide et du chloroforme. On a des résultats semblables, en substituant à l'ammoniaque de l'aniline, ou une amine quelconque : c'est un excellent moyen pour obtenir les amides de l'acide trichloracétique.

Dans le cours de mes expériences, j'ai constaté que le bromoxaforme (acétone pentabromée), traité par une solution faible de potasse, se décompose en bromoforme et en bromure, sans donner de traces d'oxalate; à la place de ce sel, on trouve du formiate et du carbonate.

XXVIII.

Étude d'un nouvel acide produit par l'action du permanganate de potasse sur la nitrobenzine du commerce (en commun avec M. Guignet).

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LII, p. 104; 1861.)

La nitrobenzine du commerce est facilement attaquable à chaud par une dissolution concentrée de permanganate de potasse; il se forme

un dépôt abondant d'oxyde de manganèse, et l'on trouve en solution un sel alcalin que l'on traite par l'acide azotique faible : il se sépare une substance blanche peu soluble dans l'eau, mais qui se dissout aisément dans l'alcool et dans l'éther.

On obtient plus facilement le même produit en traitant, à la température de l'ébullition, la nitrobenzine par un mélange de bichromate de potasse et d'acide nitrique; on continue à chauffer jusqu'à ce que la couleur orangée du bichromate ait disparu pour faire place à la couleur verte des sels de chrome.

Par le refroidissement, la liqueur laisse déposer de petits cristaux blancs, que l'on recueille et qu'on lave à l'eau froide; on les dissout ensuite dans l'ammoniaque : le sel formé, décomposé par l'acide chlorhydrique, donne un produit identique avec celui qu'on obtient par l'action du permanganate.

C'est un acide incolore, cristallisable en fines aiguilles fusibles et volatiles; il a une saveur piquante et un peu amère : cet acide ressemble à l'acide nitrobenzoïque, mais sa composition est différente; elle se rapproche beaucoup de celle de l'acide nitrocinnamique.

XXIX.

Acide thiobenzoïque.

(Bulletin de la Société chimique de Paris, séance du 9 décembre 1859. — Répertoire de Chimie pure, t. II, p. 187. — Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. CXV, s. 27.)

L'acide dithiobenzoïque correspond à l'acide thiacétique de Kékulé; il représente de l'acide benzoïque dans lequel 2 équivalents d'oxygène ont été remplacés par 2 équivalents de soufre.

On peut aussi considérer cette combinaison comme une espèce d'éther ou mercaptan benzoïque, ou sulfhydrate de sulfure de benzoyle.

Pour obtenir l'acide dithiobenzoïque, on verse du chlorure de beozoyle dans une solution alcoolique de monosulfure de potassium, que l'on a soin de maintenir en excès : la réaction est vive, il se sépare du chlorure de potassium, et il reste en dissolution une espèce de

sulfosel, où le sulfure de benzoyle joue le rôle d'acide par rapport au sulfure de potassium.

La solution débarrassée de l'alcool par distillation est décomposée par l'acide chlorhydrique étendu qui en sépare un liquide huileux d'une odeur sulfurée, repoussante. Ce liquide huileux, abandonné au repos dans un endroit frais, laisse déposer des cristaux volumineux incolores d'acide thiobenzoïque que l'on purifie en le dissolvant dans le sulfure de carbone.

L'acide dithiobenzoïque se combine facilement avec les bases alcalines, en donnant des sels cristallisables dont les solutions précipitent les sels de sesquioxyde de fer.

Le liquide huileux qui a laissé déposer l'acide thiobenzoïque contient de l'éther dithiobenzoïque, que je n'ai pas pu obtenir à l'état de pureté.

XXX.

Cyaphénine. Cyaméthine.

(Répertoire de Chimie pure, t. II, p. 188.)

On a remarqué depuis longtemps que les composés cyaniques ont une grande tendance à la polymérisation; on voit souvent leurs molécules se tripler sous des influences diverses. Nous citerons comme exemples l'acide cyanique, le chlorure de cyanogène gazeux Cy Cl, les éthers cyaniques, etc.; le benzonitrile ou cyanure de phényle est dans le même cas; il éprouve par l'action de la chaleur, au moment où il se forme, une modification du même genre qui constitue la *cyaphénine*.

En traitant le cyanate de potasse fondu et pulvérisé par une fois et demie son poids de chlorure de benzoyle, dans un appareil à reflux et à une température voisine du point de fusion du cyanate alcalin, il se dégage de l'acide carbonique; il se forme du chlorure de potassium, et de plus une matière solide, fusible et volatile à une température très-élevée. On sépare cette matière du sel alcalin au moyen de l'eau : le résidu insoluble constitue la cyaphénine, représentant le benzonitrile trois fois condensé et correspondant par sa constitution à la cyanéthine.

Si, au lieu du chlorure de benzoyle, on fait réagir le chlorure d'acé-

tyle sur le cyanate de potasse, on constate également un dégagement d'acide carbonique, et l'on obtient une matière cristallisable qui paraît être la *cyaméthine*.

XXXI.

Sur un produit cristallisé obtenu par l'action du brome sur les liquides condensés du gaz de boghead.

(Bulletin de la Société chimique, t. X, p. 1; 1868.)

On emploie principalement à Paris le charbon boghead pour produire le gaz portatif destiné à l'éclairage. Ce gaz, soumis à une forte pression dans des cylindres en fer, se condense en partie en un liquide léger très-volatil, qui retient en dissolution une certaine quantité de gaz combustible hydrocarboné.

En examinant ce liquide, j'ai constaté qu'il laisse dégager, à une température peu élevée, un gaz absorbable par le brome avec lequel il forme une combinaison cristallisable, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. La potasse l'attaque à 120 degrés en lui enlevant du brome et en donnant lieu à une matière cireuse.

Le liquide condensé par la compression du gaz contient en outre des hydrocarbures homologues du gaz oléfiant, notamment du butylène.

Le produit cristallisé, dont j'ai le premier signalé la formation au moyen des produits condensés du gaz portatif, avait été obtenu antérieurement d'une autre manière par M. E. Caventon et décrit sous le nom de *tétrabromure de crotonylène*. (*Voir* E. Caventon, *Répertoire de Chimie pure*, t. V, p. 162, et *Bulletin de la Société chimique*, t. XIX, p. 145.)

XXXII.

Expériences sur la production de l'oxyde de carbone par l'action de l'oxygène sur le pyrogallate de potasse.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LVII, p. 875; 1863.)

Dans ses expériences classiques entreprises pour rechercher s'il y a émission de gaz azote pendant la décomposition de l'acide carbonique

par les plantes, M. Boussingault avait constaté dans le gaz exhalé la présence d'une petite quantité d'oxyde de carbone qu'il paraissait disposé à considérer comme le résultat d'une sécrétion normale. Dans mon travail, fait en commun avec Gratiolet, sur la végétation des plantes submergées, je n'avais pas trouvé trace de gaz combustible dans la partie du gaz recueilli et traité successivement par la potasse et par une lame de cuivre en présence de l'acide chlorhydrique. Mais, dans l'incertitude, j'ai dû examiner de nouveau la question en employant les moyens d'analyse les plus précis. Les résultats ont été les mêmes que dans mes premiers essais : il y avait absence complète de gaz combustible dans les gaz exhalés.

En cherchant alors quelle pouvait être l'origine de l'oxyde de carbone trouvé par M. Boussingault, je suis arrivé à constater qu'elle était due à l'action de l'oxygène sur le pyrogallate de potasse. M. Calvert était arrivé de son côté au même résultat, qui a été d'ailleurs admis comme exact par M. Boussingault. (*Voir* Boussingault, *Agronomie, Chimie agricole et Physiologie*, t. III, p. 405; *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LVII, p. 112).

XXXIII.

Note sur l'huile essentielle de capucine.

(Recueil des travaux de la Société d'Émulation, t. I, p. 36; 1846.)

La capucine (*Tropæolum majus*, L.), originaire du Pérou et du Mexique, est une plante dont toutes les parties présentent la saveur piquante et un peu poivrée du cresson ; c'est surtout dans le bouton de la fleur et dans la fleur elle-même après son épanouissement que la saveur et l'odeur sont le plus prononcées. En soumettant des fleurs à la distillation, l'auteur a obtenu une petite quantité d'une huile essentielle sulfurée, analogue à l'essence de moutarde et pouvant, comme cette dernière, se combiner avec l'ammoniaque et fournir une substance blanche cristallisable, semblable à la thiosinnamine.

XXXIV.

Examen chimique de l'huile volatile de muscade.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LVIII, p. 133; 1864. — Bulletin de la Société chimique, 2e série, t. I, p. 461. — Journal de Pharmacie et de Chimie, 3e série, t. XLV, p. 150. — Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. CXXXI, s. 210. — Journal für praktische Chemie, Bd. XCII, s. 503.)

La noix muscade doit son odeur aromatique et ses propriétés excitantes à une huile essentielle qui n'avait pas été étudiée chimiquement avant le travail de l'auteur.

Pour obtenir l'huile volatile de muscade, on traite la noix, réduite en poudre grossière, par le sulfure de carbone dans un appareil à déplacement; on chasse le dissolvant par la chaleur au bain-marie, puis on soumet le résidu à l'action d'un courant de vapeur d'eau dans un appareil distillatoire.

L'essence de muscade est un liquide fluide, incolore, plus léger que l'eau. Elle dévie à gauche le plan de polarisation des rayons lumineux; son odeur rappelle celle de la muscade; mais, quand elle est délayée dans une grande masse d'air, elle se rapproche de celle du citron. Sa composition est exactement la même que celle de l'essence de térébenthine, dont elle diffère cependant par plusieurs caractères chimiques importants : ainsi elle ne donne avec l'acide chlorhydrique qu'une seule combinaison; de même, en abandonnant au repos un mélange de cette essence avec de l'alcool et de l'acide azotique, il ne se forme pas de cristaux d'hydrate.

Le chlorhydrate liquide, traité par les dissolutions alcooliques de potasse, d'ammoniaque ou de sulfure de potassium, régénère l'hydrocarbure primitif.

Le mode d'extraction du beurre de muscade employé dans mes expériences pourrait être utilisé économiquement par les pharmaciens, qui seraient ainsi certains d'avoir un produit pur bien supérieur au beurre de muscade du commerce.

XXXV.

Hédérane. Acide hédérique.

(Bulletin de la Société chimique, t. III, p. 62.)

En laissant en contact, pendant un mois environ, dans un flacon bouché, des feuilles fraîches de lierre (*Hedera helix*) avec de l'éther ordinaire du commerce, on voit se former sur les feuilles de beaux cristaux blancs satinés, que l'on peut facilement détacher et purifier ensuite par dissolution et cristallisation dans l'alcool.

Cette substance est insoluble dans l'eau et l'éther; son mode de formation est assez singulier, mais facile à expliquer. L'éther du commerce contient de l'alcool en quantité notable; cet alcool dissout d'abord la substance cristallisable contenue dans les feuilles, il s'hydrate ensuite aux dépens de l'humidité des mêmes feuilles, puis il se sépare de l'éther en laissant déposer sur les feuilles la substance primitivement dissoute. En employant dans cette expérience de l'éther pur, exempt d'alcool, il ne se forme pas de cristaux. Il en est de même avec l'éther ordinaire et les feuilles de lierre desséchées.

XXXVI.

Recherches sur le pollen (1854) (en commun avec M. Fremy).

(Journal de Pharmacie et de Chimie, 3e série, t. XXV, p. 161. — Journal für praktische Chemie, Bd. LXII, s. 329.)

Ces recherches ont fait ressortir l'analogie de composition du pollen et des graines. On y trouve, en effet, les mêmes principes, à savoir des matières grasses et cireuses, des substances azotées albuminoïdes, des phosphates, et probablement une matière grasse phosphorée. Il existe aussi dans le pollen, comme dans les graines, une petite quantité de soufre faisant partie de la composition de la matière azotée; il suffit, pour mettre ce soufre en évidence, de chauffer le pollen dans un tube bouché, et d'exposer une bande de papier de plomb à l'orifice du tube; on voit immédiatement le papier noircir.

XXXVII.

Sur les matières colorantes des fleurs (1854) (en commun avec M. Fremy).

(Journal de Pharmacie et de Chimie, 3[e] série, t. XXV, p. 249. — Journal für praktische Chemie, Bd. LXII, s. 269.)

La couleur bleue des fleurs, de la violette, du bluet, de l'iris, est due à un principe unique, la cyanine. C'est une matière incristallisable, soluble dans l'eau et dans l'alcool et insoluble dans l'éther : les acides la colorent en rouge, les alcalis la font virer au vert. La cyanine est contenue aussi dans les fleurs rouges; la différence de couleur est due à la présence d'une petite quantité d'un acide libre.

Dans les fleurs jaunes, il y a deux matières colorantes, dont l'une, la *xanthine*, est insoluble dans l'eau, tandis que la *xanthéine* se dissout facilement dans ce liquide : la première existe principalement dans les fleurs du grand Soleil; la seconde a été extraite des pétales d'une variété de Dahlia à fleurs jaunes.

XXXVIII.

Expériences et observations sur les matières grasses d'origine végétale.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXI, p. 236, 321 et 981; 1865. — Thèse présentée à l'École supérieure de Pharmacie, in-4.)

Toutes les matières grasses neutres ont une constitution et une composition analogues; elles se comportent à peu près toutes de la même manière quand on les traite par un même réactif. J'ai cherché à connaître les modifications qu'elles éprouvent par leur oxydation à l'air, dans des conditions diverses. Voici les conclusions de l'ensemble de mon travail.

Toutes les huiles grasses, sans exception, absorbent l'oxygène de l'air et augmentent en poids de quantités variables pour diverses espèces d'huiles placées dans les mêmes conditions, et variables également pour une même huile soumise à l'oxydation dans des circonstances différentes.

L'élévation de la température exerce une influence très-grande sur la rapidité de l'oxydation.

L'intensité de la lumière a aussi une action bien manifeste sur la marche du phénomène.

La lumière transmise par des verres colorés ralentit plus ou moins la résinification des huiles par l'oxygène de l'air; en partant du verre incolore pris comme terme de comparaison, la décroissance de l'oxydation a lieu dans l'ordre suivant : verre incolore, verre bleu, verre violet, verre rouge, verre vert, verre jaune.

Dans l'obscurité, l'oxydation se trouve ralentie considérablement; elle ne commence d'abord qu'au bout d'un temps très-long, et, une fois commencée, elle marche plus lentement que sous l'influence de la lumière.

La présence de diverses matières, le contact de certaines surfaces, accélèrent ou ralentissent plus ou moins l'oxydation, comme on le sait depuis longtemps par les expériences de M. Chevreul.

Dans la résinification des huiles, il y a à la fois perte de carbone et d'hydrogène par la matière et assimilation de gaz oxygène.

Les diverses huiles qui s'oxydent à l'air fournissent en général les mêmes produits, à savoir : des composés acides gazeux et volatils, des acides gras acides et liquides non altérés, et une matière solide, insoluble, qui paraît être un principe immédiat défini. Les huiles oxydées à l'air ne contiennent plus de glycérine.

Les huiles siccatives ne se distinguent pas d'une manière nette des huiles non siccatives; toutes renferment les mêmes principes immédiats glycériques, mais dans des proportions différentes.

XXXIX.

Recherches sur la composition chimique du vert de Chine (en commun avec M. Guignet).

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences. — Bulletin de la Société chimique, t. XVII, p. 247, 385; 1872.)

Le vert de Chine ou *lokao* est une matière colorante en masses cornées d'un vert bleuâtre foncé. Elle renferme 26 pour 100 de cendres, et

constitue une véritable laque. Elle est insoluble dans l'eau, mais elle s'y gonfle et s'y délaye. Pour isoler la matière colorante, on traite le lokao par de l'ammoniaque; en évaporant la solution ou en la précipitant par l'alcool, on obtient la lokaïne ammoniacale, qui est un sel d'un bleu pur, soluble dans l'eau, pouvant teindre le coton sans mordant. La lokaïne est un glucoside qui se dédouble, sous l'influence des acides, en glucose et en un principe insoluble dans l'eau et dans le carbonate d'ammoniaque, la *lokaétine*. Il se forme en même temps un produit cristallin, peut-être de la phloroglucine.

Le sulfhydrate d'ammoniaque réduit la lokaïne en donnant une dissolution rouge qui, au contact de l'air, régénère la matière bleue primitive avec toutes ses propriétés.

La lokaïne se dissout dans la solution d'hyposulfite de soude, sans éprouver de réduction, même à la température de l'ébullition; la liqueur d'un beau bleu teint facilement le coton en un bleu d'azur de la plus grande pureté.

XL.

*Examen chimique des feuilles d'*Eucalyptus globulus.

(Bulletin de la Société d'Acclimatation, 2e série, t. V, p. 654; 1868.)

L'*Eucalyptus globulus* est un végétal de la famille des Myrtacées, originaire d'Australie, où il croît avec rapidité et acquiert des dimensions colossales. C'est un arbre précieux, cultivable en Algérie, en Corse, en Espagne, en Provence et sur les bords de la Méditerranée, mais ne résistant pas à la rigueur du froid, sous le climat de Paris, où on le traite comme plante d'orangerie.

Ayant eu à ma disposition une certaine quantité de feuilles fraîches provenant des pépinières de la ville de Paris, j'ai constaté qu'elles donnent à la distillation environ 2 pour 100 d'une huile essentielle incolore très-fluide, plus légère que l'eau, d'une odeur camphrée particulière, rappelant celle de l'huile de Cajeput.

Les propriétés physiques et chimiques de cette huile essentielle m'avaient fait soupçonner son identité avec l'essence de térébenthine, dont elle diffère cependant beaucoup par son odeur; en analysant la

partie la plus volatile, je lui trouvai la composition d'un terpène $C^{20}H^{16}$.

Mon travail avait été entrepris surtout dans le but de reconnaître les effets des feuilles d'Eucalypte sur l'économie animale, et principalement l'innocuité de la fumée produite par leur combustion dans une espèce de pipe.

En traitant l'extrait aqueux des feuilles d'Eucalypte par l'éther, j'ai obtenu un produit blanc cristallisable, présentant tous les caractères de l'acide gallique.

On obtient le même acide mélangé de matières grasses et résineuses en traitant directement les feuilles sèches par l'éther rectifié.

XLI.

Étude chimique de l'eucalyptol.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXX, p. 687. — Bulletin de la Société chimique, t. XIV, p. 328.)

J'ai séparé de l'essence d'*Eucalyptus globulus* un hydrocarbure bouillant vers 170 degrés et ayant la composition d'un terpène; à une température plus élevée, il passe à la distillation un produit oxygéné que j'ai appelé *eucalyptol;* c'est un liquide incolore, plus léger que l'eau, déviant à droite le plan de polarisation de la lumière; sa vapeur mélangée à l'air a une saveur fraiche et agréable. L'eucalyptol est peu soluble dans l'eau, mais il se dissout en grande quantité dans l'alcool. Cette solution, diluée par l'addition de l'eau, possède l'odeur de la rose.

L'acide phosphorique anhydre enlève les éléments de l'eau à l'eucalyptol et donne naissance à plusieurs hydrocarbures dont l'un est volatil à 165 degrés : c'est l'*eucalyptène.* Un autre bout au-dessus de 300 degrés : c'est évidemment un produit polymérisé.

On trouve dans le commerce, sous le nom d'*essence d'Eucalypte,* des liquides complétement différents de celui que j'ai examiné. J'en possède un venu directement d'Australie, dont le pouvoir rotatoire est en sens inverse de celui de l'essence d'*Eucalyptus globulus* et qui donne à la distillation des produits différents de l'eucalyptol.

En Angleterre, on reçoit également d'Australie une grande quantité

d'essence d'*Eucalyptus amygdalina*, qui diffère beaucoup aussi de celle que j'ai examinée.

Pour être certain d'avoir de l'essence d'*Eucalyptus globulus*, il faut nécessairement la préparer soi-même. Celle du commerce est le plus souvent un produit retiré par la distillation de diverses espèces d'Eucalyptes.

XLII.

Étude des produits formés par l'action des acides sur la fonte et l'acier.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXVIII, p. 1565; 1874.)

A la fin du siècle dernier, le savant chimiste français Proust remarqua que le gaz combustible, produit par l'action des acides sur la fonte, est accompagné d'une espèce d'huile essentielle qui se condense sous forme de gouttelettes contre les parois du vase où se fait la réaction et dans les parties de l'appareil, tubes ou récipients, en contact avec le gaz.

J'ai pu constater, comme tous les chimistes, l'exactitude de l'observation de Proust; mais j'ai reconnu de plus que toutes les fontes ne sont pas propres à produire le phénomène. Les fontes grises, par exemple, ne fournissent que des traces de produits liquides hydrocarbonés, tandis que les fontes blanches en donnent une grande quantité. La différence tient évidemment à ce que, dans la fonte grise, il y a très-peu de carbone combiné, tandis que, dans la fonte blanche, il n'y a pour ainsi dire pas de carbone libre à l'état graphitoïde.

Mes expériences ont été faites exclusivement avec une belle fonte blanche miroitante, à larges facettes, contenant 0,04 de carbone et 0,06 de manganèse.

J'ai disposé l'appareil de manière à recueillir, dans un premier récipient refroidi, la plus graude partie du liquide entraîné par le gaz; celui-ci passait ensuite dans de l'acide sulfurique concentré, et il traversait finalement une couche de brome sous l'eau.

La couche huileuse recueillie dans le premier flacon contient plusieurs hydrocarbures appartenant à la série des oléfines, et j'ai remarqué que, dans le traitement de la fonte blanche par l'acide chlorhy-

drique, les hydrocarbures condensés existent en grande partie à l'état de combinaison avec cet acide; mais ces combinaisons sont peu stables et elles se décomposent partiellement par la distillation.

Dans le flacon à acide sulfurique, une partie du gaz et des substances liquides entraînées mécaniquement se dissolvent dans l'acide en le colorant en brun; au bout de quelque temps, il se sépare un liquide incolore insoluble et inattaquable par l'acide sulfurique fumant. Ce liquide, plus léger que l'eau, est formé de plusieurs hydrocarbures saturés de la forme $C^{2n}H^{2n+2}$: il est attaquable par le chlore.

On trouve enfin à l'état de combinaison avec le brome plusieurs hydrocarbures homologues de l'éthylène, dont la séparation peut se faire par la distillation sous une très-faible pression. Les parties les moins volatiles doivent être traitées par une solution alcoolique de potasse qui leur enlève les éléments de l'acide bromhydrique; on abaisse ainsi leur point d'ébullition et on les rend plus stables et plus faciles à séparer par la distillation fractionnée.

J'ai constaté l'apparition de cristaux incolores sur les parois du premier flacon laveur, au-dessus de la couche huileuse résultant du traitement de la fonte par l'acide chlorhydrique; ces mêmes cristaux se montrent pendant la distillation dans le vide du liquide huileux condensé. Ils paraissent peu stables: j'en avais recueilli une certaine quantité; mais, en les essorant par pression entre plusieurs doubles de papier à filtre, ils ont disparu comme par enchantement.

XLIII.

Sur la matière grasse de la graine de l'arbre à huile de la Chine.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXXI, p. 469.)

Les Chinois font servir l'huile de l'*Elæococca vernicia* à un grand nombre d'usages, principalement pour l'imperméabilisation des tissus et la fabrication des vernis; ils l'appliquent comme enduit sur le bois et même sur la coque des navires.

La graine d'Elæococca cède à l'éther 41 pour 100 de son poids d'une huile liquide, légèrement colorée; par la pression, on retire environ 35 pour 100 du même liquide huileux incolore. Si l'on emploie le sul-

fure de carbone, à la place de l'éther, pour l'extraction de la matière grasse, on n'obtient plus de produit liquide, l'huile se transforme sous l'influence du dissolvant en une substance solide, fusible à 32 degrés; cette modification a lieu en l'absence de l'air, sans changement aucun dans la composition élémentaire du produit.

En faisant passer de l'acide sulfhydrique gazeux sec dans une solution éthérée de l'huile liquide d'Elæococca, on trouve, après la volatilisation du dissolvant, une matière encore liquide, mais qui laisse déposer par le refroidissement quelques rognons de produit solide. La transformation continue ensuite d'elle-même; elle progresse rapidement, et au bout de quelques jours elle est complète. La chaleur n'intervient pas dans la production du phénomène.

L'huile d'Elæococca liquide se conserve indéfiniment à cet état dans l'obscurité et à l'abri de l'air; mais, si on l'expose à la lumière, elle se solidifie au bout de quelques jours sans l'intervention de l'oxygène bien entendu : ce sont les rayons les plus réfrangibles du spectre qui produisent la transformation.

En chauffant à l'air libre, jusqu'à 175 degrés, de l'huile d'Elæococca liquide, elle absorbe rapidement de l'oxygène, et si l'on maintient assez longtemps le même degré de chaleur, il arrive un moment où la matière se prend pour ainsi dire instantanément en une masse presque solide, transparente, n'adhérant plus aux doigts et se divisant facilement en fragments anguleux, qui ne se soudent pas entre eux; sauf la consistance, ces fragments présentent les caractères du succin. Cette modification ne se produit pas en l'absence de l'air, ce qui prouve bien qu'elle est due à l'oxydation de l'huile.

XLIV.

Sur l'huile d'Elæococca et sur sa modification solide produite par l'action de la lumière.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXXII, p. 501; 1876.)

L'huile d'Elæococca extraite par pression peut rester indéfiniment liquide dans l'obscurité, même à une température inférieure à zéro; mais si on l'expose à la lumière, dans des tubes bouchés, pour empêcher

l'accès de l'air, elle se solidifie rapidement, en éprouvant une modification moléculaire toute spéciale, sans l'intervention d'aucun agent chimique.

L'huile liquide est parfaitement neutre; en la saponifiant par une solution alcoolique de potasse, elle fournit de la glycérine et un savon alcalin, contenant de l'acide oléique et un acide particulier solide, fusible à 48 degrés : c'est l'acide *élæomargarique*.

L'huile solidifiée par la lumière est également neutre; en la traitant par la potasse comme l'huile liquide, elle donne aussi de la glycérine et un savon cristallisé, peu soluble dans l'alcool. Ce savon, décomposé par l'acide phosphorique, fournit un acide liquide, plus un acide solide, fusible à 71 degrés, que j'ai désigné sous le nom d'acide *élæostéarique*.

La saponification de l'huile d'Elæococca se fait très-difficilement au moyen de la litharge ou de la chaux; elle est même impossible en opérant à l'air, parce qu'alors le corps gras s'oxyde et se résinifie.

L'acide élæomargarique est soluble dans l'alcool; une solution saturée à chaud le laisse déposer par un refroidissement lent sous la forme de cristaux radiés très-nets.

Cet acide absorbe rapidement l'oxygène de l'air, il se change en un produit mou, transparent, d'apparence résineuse, qui finit par se durcir à la longue.

L'acide élæostéarique est peu soluble dans l'alcool froid; il se dépose par le refroidissement de la solution chaude en grandes lamelles rhomboïdales; au contact de l'air, il se résinifie plus lentement que le précédent.

Tous les deux peuvent être distillés dans le vide; ils forment avec la potasse des savons cristallisables.

XLV.

Mémoire sur les modifications de l'acide élæomargarique produites par la lumière et par la chaleur.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXXIII, p. 943.)

Dans mes publications antérieures sur l'huile d'*Elæococca*, je n'étais pas arrivé à saisir les relations existant entre les acides élæomargarique, élæostéarique et élæolique; j'ai dû examiner de nouveau ce sujet, et

je suis arrivé très-heureusement à résoudre le problème que je m'étais posé.

La composition de l'acide élæomargarique est représentée par la formule $C^{34}H^{30}O^{4}$ ou $C^{34}H^{29}O^{3}$,HO, qui diffère de celle de l'acide margarique par de l'hydrogène en moins.

En prenant une solution alcoolique saturée à froid d'acide élæomargarique pur, on peut la conserver indéfiniment dans l'obscurité, en ayant soin d'empêcher l'accès de l'air; mais, si l'on expose cette solution à la lumière, elle ne tarde pas à laisser déposer des cristaux lamelleux d'une grande dimension, qui finissent par envahir tout le liquide. Il se passe dans ce cas un phénomène semblable à celui qui a lieu pour l'huile liquide, avec cette différence toutefois, qu'ici la transformation se fait avec un principe immédiat pur et non plus avec un mélange de plusieurs produits.

Les cristaux séparés de l'alcool au moyen du filtre, puis essorés rapidement par compression entre plusieurs doubles de papier à filtre, et enfin séchés dans un courant d'hydrogène sec, se liquéfient à 71 degrés, c'est-à-dire exactement à la même température que l'acide élæostéarique extrait de l'huile d'Elæococca solidifiée à la lumière. La composition élémentaire de cet acide est identique avec celle de l'acide élæomargarique, et il doit avoir pour formule $C^{34}H^{29}O^{3}$,HO ou un multiple.

Quand on chauffe l'acide élæomargarique dans une atmosphère d'hydrogène à une température de 175 à 180 degrés, le produit finit par rester liquide sans qu'il y ait absorption d'hydrogène ni élimination d'eau; il se fait dans ce cas encore une simple modification, mais inverse de celle qui a lieu sous l'influence de la lumière. Le produit formé est de l'acide élæolique.

L'acide élæostéarique éprouve par la chaleur une modification toute semblable.

Je n'ai pas pu faire la synthèse de l'élæomargarine en chauffant l'acide élæomargarique avec la glycérine, par la méthode de M. Berthelot : le composé neutre qui se forme dans ce cas ne fournit plus l'acide solide par la saponification; le mélange a éprouvé un changement semblable à celui de l'acide pur chauffé seul.

Les mêmes phénomènes se présentent quand on chauffe le mélange de glycérine et d'acide élæostéarique.

Ces faits expliquent pourquoi l'huile d'Elæococca, chauffée pendant longtemps à l'abri de l'air, perd la propriété de se solidifier à la lumière. Cela tient à la transformation de l'élæomargarine en élæoline.

CHIMIE ANALYTIQUE.

XLVI.

Note sur l'emploi du chloroforme comme dissolvant dans l'analyse immédiate organique.

(Recueil des travaux de la Société d'Émulation pour les Sciences pharmaceutiques, t. I, p. 230. — Communiquée à la Société le 14 décembre 1847.)

Le nombre des dissolvants susceptibles d'être employés dans l'analyse immédiate organique n'est pas grand; l'eau, l'alcool, l'éther étaient, à l'époque où cette Note a été publiée, les seuls liquides en usage. Aujourd'hui, on a de plus l'esprit-de-bois, l'éther acétique, le sulfure de carbone, la benzine, les huiles de pétrole rectifiées, le chloroforme, etc.; ce dernier liquide possède la propriété précieuse de n'être pas inflammable, et, quand il a été convenablement rectifié, il se volatilise sans résidu à une température assez basse pour qu'on n'ait pas à craindre l'altération des substances dissoutes.

On peut employer avantageusement le chloroforme pour dissoudre les matières organiques très-riches en carbone, telles que les hydrocarbures solides, le caoutchouc, les corps gras neutres ou acides, les résines, un grand nombre d'alcaloïdes naturels ou artificiels, certaines matières colorantes dérivées de l'aniline et de ses congénères, etc.; le chloroforme dissout parfaitement l'iode, en prenant une belle couleur violette caractéristique : c'est en somme un réactif précieux et un dissol-

vant dont l'emploi deviendra de plus en plus fréquent, surtout si l'on parvient à le produire économiquement.

XLVII.

Nouveau mode de séparation de l'oxyde de cobalt de l'oxyde de manganèse.

(Journal de Pharmacie et de Chimie, 3e série, t. VII, p. 157. — Annuaire de Millon et Reiset, t. II, p. 149.)

Certains oxydes de manganèse contiennent de l'oxyde de cobalt en quantité notable; il peut y avoir intérêt à extraire ce cobalt, mais il faut pour cela un procédé économique. Le moyen proposé remplit cette condition; il consiste à verser dans le mélange des sels un excès d'un polysulfure alcalin; le sulfure de cobalt formé se dissout en entier dans l'excès de réactif, tandis que le sulfure de manganèse ne s'y dissout pas sensiblement.

XLVIII.

Description d'un appareil à lavage continu.

(Recueil des travaux de la Société d'Émulation, t. II, p. 238. — Répertoire de Chimie appliquée, t. I, p. 183; 1858.)

Le lavage des précipités chimiques pulvérulents ou gélatineux est une opération simple en elle-même, mais qui exige beaucoup de temps et de soins pour être menée à bonne fin.

Les chimistes praticiens connaissent les avantages que présente l'emploi des appareils à lavage continu; avec leur secours, le travail se fait tout seul, plus rapidement et plus complétement que par tout autre moyen : il n'exige point d'attention particulière lorsqu'on est présent, et il continue à se faire régulièrement pendant que l'on est obligé de s'absenter.

Ces appareils sont donc des instruments précieux dont on n'a tiré jusqu'ici qu'un faible parti, mais qui peuvent être utilisés dans une foule de circonstances non-seulement dans les laboratoires de recherches,

mais encore dans presque tous les arts chimiques où il reste de grands progrès à réaliser.

Le nouvel appareil à lavage continu dont j'ai proposé l'emploi est fondé sur le même principe que celui de Guy-Lussac : c'est un grand flacon ou vase de Mariotte à tubulure latérale inférieure, à laquelle s'adapte un tube coudé disposé en forme de siphon. Pour se servir de l'appareil, après l'avoir rempli d'eau, on place la branche externe la plus longue du siphon, au-dessus de l'entonnoir contenant le précipité à laver, on amorce le siphon et l'on voit le liquide s'écouler régulièrement, jusqu'à ce que son niveau dans l'entonnoir affleure le plan horizontal de l'orifice du tube de Mariotte servant à la rentrée de l'air; le niveau du liquide dans l'entonnoir venant à baisser, l'écoulement reprend, et le fonctionnement de l'appareil continue aussi longtemps qu'il reste du liquide dans le flacon.

XLIX.

Nouvel appareil à combustion pour l'analyse élémentaire des substances organiques.

(Annales de Chimie et de Physique, 3e série, t. LXVIII, p. 304.)

Pendant longtemps les chimistes ont fait l'analyse élémentaire des substances organiques, en les brûlant dans un tube de verre peu fusible au moyen de l'oxyde de cuivre.

Chaque analyse faite par ce procédé exige des soins minutieux, dans la disposition de l'appareil et les préparatifs de l'expérience; il faut éviter soigneusement l'accès de l'humidité atmosphérique, et assurer ensuite l'oxydation complète de la matière soumise à l'analyse. A chaque expérience, on est obligé d'ajuster exactement un bouchon à l'orifice du tube à combustion, et il faut de plus envelopper ce tube d'une feuille métallique, pour prévenir la déformation qu'il éprouverait sans cette précaution.

Les inconvénients inhérents à l'emploi des tubes en verre disparaissent presque complétement dans le nouveau mode de combustion que j'ai proposé aux chimistes, et que je pratique depuis plus de vingt ans.

Ma méthode a pour principe la substitution d'un tube métallique au tube de verre ordinaire. Après avoir essayé successivement les tubes en cuivre, en laiton, en platine, j'emploie aujourd'hui exclusivement les tubes en fer étiré, à surface unie, que je trouve préférables sous le rapport de l'économie, et pour la facilité de se les procurer partout.

On commence par oxyder la surface intérieure du tube, en le chauffant au rouge et en y faisant passer un courant de vapeur d'eau. On place ensuite à demeure, dans la partie moyenne du tube, une longue colonne d'oxyde de cuivre, en ayant soin de laisser à chaque extrémité une partie vide, longue de 40 à 50 centimètres et dans laquelle on place une nacelle demi-cylindrique en tôle forte munie d'un fil de fer.

La nacelle placée à la partie antérieure du tube est destinée à contenir diverses matières, telles que de la planure de cuivre, du chromate de plomb, du minium, suivant la nature du produit à analyser. La seconde nacelle mise en arrière du tube doit être aux trois quarts remplie d'oxyde de cuivre bien sec, pour les analyses les plus fréquentes; mais, dans le cas où l'on opère sur des substances sulfurées, chlorées ou bromées, on y met du chromate de plomb préalablement fondu et pulvérisé.

La combustion se fait ordinairement dans un courant d'air parfaitement sec et débarrassé de l'acide carbonique qu'il contient; on peut aussi brûler la matière dans le gaz oxygène.

Cette méthode d'analyse est applicable à toute espèce de matière, solide ou liquide, fixe ou volatile; elle donne des résultats exacts, quand on n'a à sa disposition qu'une très-petite quantité de produits, mais elle permet aussi d'en employer une quantité considérable.

L'emploi du tube métallique en fer est applicable également au dosage de l'azote en volume, en opérant la combustion au moyen de l'oxyde de cuivre dans un courant d'acide carbonique, et à la détermination du même élément à l'état d'ammoniaque, en décomposant la matière par la chaux sodée dans un courant d'hydrogène; mais, dans ce dernier cas, la surface intérieure du tube ne doit pas être oxydée.

L'application de l'analyse élémentaire à l'étude des produits de la Chimie organique devient chaque jour plus fréquente; on y a recours pour établir la composition des substances nouvelles, mais c'est aussi

un des meilleurs moyens à employer pour s'assurer de la pureté d'une substance connue.

Ma méthode d'analyse me paraît réunir les conditions désirables de simplicité, de rapidité et d'exactitude. Un appareil à combustion, disposé comme celui que j'emploie et établi en permanence dans un laboratoire, facilite beaucoup les recherches : c'est un moyen d'épreuve auquel on doit avoir constamment recours; il donne des indications nettes, pour ainsi dire invariables, et toujours utiles à connaître.

L.

Emploi de l'acide tungstique pour l'analyse des sels organiques à base de potasse, de soude, de baryte, etc.

(Bulletin de la Société chimique de Paris, 2e série, t. I, p. 250; 1864.)

Pour déterminer la composition d'un acide organique et fixer son équivalent, on s'est presque toujours borné jusqu'ici à faire l'analyse élémentaire de l'acide libre et celle des sels d'argent ou de plomb qu'il peut former. Ce n'est que dans des cas rares et exceptionnels que l'on a soumis à l'analyse élémentaire les sels organiques à bases alcalines.

Le procédé ordinaire de combustion par l'oxyde de cuivre n'est plus applicable au cas où un acide organique se trouve uni à une base minérale alcaline dont le carbonate est indécomposable par la chaleur; mais par notre procédé, en opérant la combustion dans un courant d'air ou d'oxygène, on brûle aisément d'une manière complète tous les composés organiques, même en présence des alcalis. Il suffit, dans ce dernier cas, de mélanger la matière à analyser avec de l'acide tungstique anhydre : cet acide décompose les carbonates en s'unissant à la base et en déplaçant l'acide carbonique.

Cette méthode permet, en outre, de doser la base alcaline en même temps que le carbone et l'hydrogène; en prenant avant l'opération le poids de la nacelle qui contient le mélange de l'acide tungstique avec une quantité connue de la matière organique, et en pesant de nouveau la même nacelle après l'expérience, on aura évidemment la quantité de base contenue dans le sel.

J'ai donné, dans ce travail, un nouveau procédé de préparation de l'acide tungstique au moyen du tungstate de soude du commerce. On prend une dissolution saturée bouillante de 100 parties de ce sel, et on la décompose en y ajoutant une solution également chaude de 50 parties de chlorhydrate d'ammoniaque : il se forme du tungstate d'ammoniaque qui se dépose par le refroidissement sous la forme de paillettes cristallines brillantes. Pour avoir l'acide tungstique pur, on décompose le sel desséché par la calcination à une température rouge.

LI.

Proportion relative des alcalis dans les cendres des plantes.

(Bulletin de la Société chimique, t. XII, p. 3-28.)

On sait depuis longtemps que la partie soluble de la cendre des bois et des plantes terrestres contient à l'état salin une proportion considérable de potasse, désignée autrefois sous le nom d'*alcali végétal*. Ordinairement elle ne renferme qu'une très-petite quantité de soude.

Dans le salin des plantes marines et du littoral de la mer, la quantité de potasse est beaucoup moindre, mais on y trouve en échange une proportion notable de soude.

On doit à Th. de Saussure, à Berthier et à plusieurs autres chimistes des analyses nombreuses de cendres de plantes. On a remarqué qu'en général une même plante venue dans des sols de compositions différentes laisse, par l'incinération, un résidu variable par la quantité et par la nature de ses éléments; on admet aussi, comme un fait bien établi, que des plantes d'espèces diverses, récoltées dans un même sol, fournissent des cendres de compositions différentes.

Les plantes paraissent donc faire une espèce de choix parmi les substances salines assimilables existant dans le sol; mais on ignore absolument dans quelles limites ce choix peut se faire, et l'on est en droit de se demander s'il ne serait pas possible de changer pour ainsi dire le régime d'une plante en remplaçant peu à peu un ou plusieurs de ses éléments inorganiques par d'autres principes analogues, en substituant,

par exemple, la soude à la potasse, la magnésie à la chaux, ou réciproquement.

Mes expériences n'ont pas résolu affirmativement cette question, mais elles m'ont conduit à une conséquence importante au point de vue de l'emploi des sels minéraux et des engrais chimiques en Agriculture : *c'est qu'il est impossible de connaître, d'après l'analyse de la cendre d'un végétal, la nature et la qu ntité des substances salines nécessaires à son développement.*

J'ai indiqué dans ce travail une modification au procédé ordinaire de séparation des sels de potasse et de soude par le chlorure de platine. Ma méthode permet le dosage direct des deux alcalis quand ils ont été préalablement débarrassés, au moyen de l'eau de chaux, des sels de magnésie qui les accompagnent souvent; les résultats sont toujours exacts et ils se contrôlent mutuellement.

LII.

Composition comparée du salin de suint de mouton et de la sueur humaine.

(Bulletin de la Société chimique, t. XII, p. 23.)

On doit à Vauquelin les premières recherches sur la composition chimique du suint. Cette matière, considérée d'abord comme formée en grande partie d'un savon à base de potasse, auquel s'ajoutent de petites quantités de sels alcalins, acétate, carbonate, chlorures, a en réalité une composition très-complexe. D'après M. Chevreul, on peut en extraire en effet une trentaine de substances différentes, au nombre desquelles se trouvent dix sels de potasse.

MM. Maumené et Rogelet ont proposé l'utilisation des eaux provenant du désuintage des laines, comme source de potasse pure, complétement exempte des sels de soude, qu'on trouve dans la potasse ordinaire du commerce.

Au point de vue physiologique, l'absence de sels de soude dans le salin du suint aurait une grande portée; les moutons en effet se nourrissent de plantes contenant généralement une faible quantité de sels

de soude, qui sont assimilés comme les sels de potasse et pénètrent ensemble dans la circulation pour être sécrétés ensuite soit par la peau dans le liquide de la transpiration, soit par les reins dans la sécrétion urinaire.

De ces deux modes d'élimination, y en aurait-il un chez le mouton consacré exclusivement aux sels de potasse? Ce serait une exception que la structure anatomique de la peau n'explique pas.

En réalité, on trouve dans le suint une faible quantité de sels de soude, éliminée par la peau avec les sels de potasse. La sécrétion sudorale se fait chez le mouton comme chez l'homme, et, si la sueur humaine contient une plus forte proportion de sels de soude que le suint de mouton, c'est que l'homme ajoute à ses aliments une certaine quantité de chlorure de sodium, tandis que l'animal se nourrit essentiellement de plantes contenant beaucoup de potasse et très-peu de soude.

Contrairement à l'affirmation de M. Maumené, le suint renferme de la soude. J'ai pu constater la présence de cet alcali dans la proportion de 4 à 10 pour 100 du poids du salin, proportion en rapport avec la quantité de sel contenu dans la nourriture de l'animal d'où provenait la toison.

Mes expériences, exécutées sur des toisons d'origines diverses, m'ont toutes donné des résultats concordants; j'ai eu soin, dans tous les cas, de séparer et de doser directement la soude à l'état de sulfate.

LIII.

Sur le rapport existant entre la quantité d'huile contenue dans les graines et celle qu'on en retire par la pression.

(Bulletin de la Société chimique, t. III, p. 50; 1865.)

La proportion de matière grasse contenue dans les graines a été évaluée rigoureusement par l'épuisement au moyen du sulfure de carbone purifié par une nouvelle méthode qui consiste à agiter à plusieurs reprises le liquide impur avec $\frac{1}{2}$ pour 100 de son poids de sublimé corrosif réduit en poudre fine, puis à soumettre le produit à la distillation, après l'avoir additionné d'une petite quantité d'une matière grasse neutre inodore.

Le premier j'ai conseillé l'emploi d'un corps gras neutre pour compléter la purification du sulfure de carbone; je dois ajouter que ce moyen a été donné récemment comme nouveau par un chimiste allemand, qui assure en avoir obtenu les meilleurs résultats.

Dans ce travail, j'ai employé un système d'appareils à épuisement complétement différent de ceux qu'on connaissait. Son principe consiste à faire passer de bas en haut le dissolvant de la matière grasse à l'état de vapeur à travers la matière à épuiser; cet appareil est plus simple et beaucoup moins fragile que celui de Payen : il remplit d'ailleurs exactement le même but.

Le nombre de graines dont j'ai évalué le contenu en matières grasses au moyen de cet appareil s'élève à plus de 200.

Pour ce qui se rapporte plus particulièrement au titre de ce travail, après avoir constaté que les tourteaux des graines oléagineuses retiennent en moyenne un dixième de leur poids d'huile, j'ai admis que la quantité fournie par la pression se trouve par la formule

$$h = H - \frac{R}{9},$$

où H représente la quantité totale en poids de l'huile contenue dans la graine; R le résidu épuisé par le sulfure de carbone et desséché; h la quantité d'huile extraite par la pression.

LIV.

Analyse chimique de la pierre météorique d'Orgueil.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LVIII, p. 986, et t. LIX, p. 37 et 830. — Bulletin de la Société Philomathique, 1864, p. 111. — Journal *l'Institut*, 1864, p. 272.)

L'aérolithe d'Orgueil appartient à la classe des pierres météoriques charbonneuses; elle est analogue à celles d'Alais, de Cold-Bokkeveld et de Kaba.

Un examen attentif des propriétés et de la composition de cette pierre m'a permis de constater quelques faits nouveaux et intéres-

sants pour l'histoire des aérolithes. Voici les points les plus importants :

1° La présence de l'eau à l'état de combinaison avec une roche silicatée de nature serpentineuse. Cette eau ne peut pas être confondue avec l'eau hygroscopique que la pierre emprunte à l'air et qu'on lui enlève facilement en l'exposant dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique ou en la chauffant dans une étuve à 110 degrés.

2° La présence d'une substance humique formée de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, substance tout à fait semblable à la matière noire que l'on peut extraire des tourbes et des lignites. La composition de cette matière charbonneuse semble indiquer l'existence d'êtres organisés dans les corps célestes.

3° La présence du chlorhydrate et du carbonate d'ammoniaque, du carbonate de magnésie, de sulfures solubles, d'un hyposulfite alcalin, de traces de phosphate, etc.

A l'occasion de l'analyse de cette pierre météorique, l'illustre chimiste de Göttingen, M. Wöhler, écrivait à l'auteur :

« ... Nous voilà donc d'accord sur le fait qu'il y a des météorites qui contiennent de l'eau et des matières organiques. Que Dieu veuille faire tomber une météorite contenant une pétrification ! »

LV.

Emploi du permanganate de potasse comme agent d'oxydation pour le dosage du soufre de la poudre et des composés organiques sulfurés (en commun avec M. Guignet).

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. XLVI, p. 1110. — Journal *l'Institut*, 1858, p. 300. — Journal für praktische Chemie, Bd. LXXV, s. 175.)

Le dosage du soufre de la poudre de guerre est une opération facile que l'on peut exécuter par des procédés divers, soit en enlevant le soufre par un dissolvant, soit en faisant passer ce corps à l'état d'acide sulfurique au moyen d'un réactif oxydant assez énergique.

Pour doser le soufre engagé dans une combinaison organique, on éprouve, au contraire, assez généralement de grandes difficultés, dues le plus souvent à la volatilité des composés organiques sulfurés.

Le moyen de dosage proposé et décrit dans notre Mémoire donne constamment des résultats exacts; il consiste à chauffer en vase clos, dans un grand tube en verre, fermé à la lampe par exemple, un poids connu du produit sulfuré avec une solution saturée de permanganate de potasse pur à laquelle on ajoute un excès du même sel cristallisé. Le soufre passe ainsi complétement à l'état d'acide sulfurique : il ne s'en perd pas de traces. On traite le produit du tube par l'acide chlorhydrique de manière à dissoudre l'oxyde de manganèse formé et à décomposer l'excès de permanganate employé; l'opération doit être faite avec de l'acide concentré; on chauffe jusqu'à décoloration complète du liquide : il se dégage une grande quantité de chlore.

Finalement, on précipite l'acide sulfurique formé à l'état de sulfate de baryte, que l'on recueille ensuite sur un filtre et que l'on pèse après calcination.

Ce procédé est consacré aujourd'hui par l'expérience; il est employé de préférence à tout autre par les chimistes qui l'ont essayé.

LVI.

Analyse de la coquille de la Lingule.

(Société Philomathique. — Journal *l'Institut,* 1859, p. 240.)

D'après quelques naturalistes, le phosphate de chaux se trouve exclusivement dans la partie solide des animaux vertébrés : c'est un des caractères de la classe. Les résultats de cette analyse fournissent une exception péremptoire à la règle; ils montrent combien l'on doit toujours se tenir en garde contre certaines propositions générales émises prématurément.

La coquille de la Lingule (*Lingula anatina*) contient près de la moitié de son poids de phosphates; la composition chimique de cette coquille est semblable à celle des écailles de poisson.

LVII.

Existence des acides choléique et hippurique dans les capsules surrénales des animaux herbivores (en commun avec M. Vulpian).

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. XLV, p. 340; 1857.)

On ne connaît pas encore le rôle physiologique des capsules surrénales, ces petits organes qui coiffent les reins. Le résultat de leur examen semble établir une certaine relation entre ces capsules et les glandes rénales et hépatique.

J'ai cherché en vain à extraire de ces organes la substance qui se colore en rose-carmin par l'action de la solution aqueuse ou alcoolique d'iode et de plusieurs autres réactifs indiqués par M. Vulpian; mais, dans le cours de mes recherches, j'ai constaté la présence des acides choléique et hippurique.

LVIII.

Sur la présence du soufre et du chlore dans le caoutchouc naturel (en commun avec M. A. Girard).

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. L, p. 874. — Journal *l'Institut*, 1860. — Polytechnisches Journal von Dingler, Bd. CLVIII, s. 310. — Répertoire de Chimie appliquée, t. II, p. 151.)

On sait que, parmi les procédés employés pour la vulcanisation du caoutchouc, il en est un qui emploie le chlorure de soufre. Ce procédé a été l'objet d'un brevet qui a donné lieu à des contestations judiciaires; il était important d'avoir un moyen de reconnaître si un caoutchouc renferme les éléments du chlorure de soufre pour conclure à l'emploi de ce composé dans la vulcanisation.

On avait proposé dans ce but de soumettre le caoutchouc à la distillation, à une température inférieure à 300 degrés, et de faire passer les produits dans un tube chauffé au rouge, afin de transformer le chlore en acide chlorhydrique, que l'on recueille dans de l'eau distillée destinée à la condensation des produits volatils.

Ce procédé ne peut donner des résultats satisfaisants que si le caoutchouc non vulcanisé ne contient pas de chlorures terreux décomposables par la chaleur. Or nous avons constaté que le caoutchouc naturel, quel que soit le lieu de sa provenance, renferme du chlore et du soufre, et qu'il donne à la distillation de l'acide chlorhydrique et de l'hydrogène sulfuré.

La présence du chlore s'explique aisément; elle doit être attribuée évidemment aux chlorures salins contenus dans le caoutchouc, comme dans la plupart des produits végétaux. Quant à l'acide sulfhydrique, il provient de la décomposition des matières azotées albuminoïdes, qui comptent le soufre au nombre de leurs éléments constituants.

Pour reconnaître si le chlorure de soufre a été ajouté à du caoutchouc pour le vulcaniser, on s'assure si le soufre et le chlore s'y trouvent en excès sur les quantités que le caoutchouc de même provenance renferme à l'état naturel, en ayant recours à une évaluation quantitative.

LIX.

Recherche du sucre dans les liquides animaux contenant du sel marin.

(Bulletin de la Société de Chimie, 2e série, t. Ier, p. 252; 1864.)

Le glucose forme, avec le sel marin, un composé défini cristallisable, présentant des caractères tranchés qui permettent de le reconnaître facilement; sa dissolution se comporte avec plusieurs réactifs comme le glucose pur : ainsi elle réduit à chaud le tartrate de cuivre dissous dans la soude; elle brunit par l'ébullition avec la potasse et elle donne par la fermentation de l'acide carbonique et de l'alcool.

On ne peut pas séparer le glucose en nature de sa combinaison avec le chlorure de sodium au moyen des dissolvants, tels que l'eau ou l'alcool; la solution abandonne toujours par évaporation le même composé salin.

Pour faire l'analyse, en quelque sorte immédiate, de cette combinaison, on transforme le chlorure de sodium en acétate de soude au moyen de l'acétate d'argent, puis on précipite la soude par l'acide oxalique

employé en quantité convenable pour former de l'oxalate neutre de soude peu soluble dans l'eau et complétement insoluble dans l'alcool.

La solution filtrée doit être évaporée à siccité, puis traitée par l'alcool qui dissout le glucose.

Ce procédé est applicable à la recherche du sucre dans le foie, dans l'urine des diabétiques et dans tous les liquides de l'économie, où il existe du sel marin en dissolution.

CHIMIE APPLIQUÉE.

LX.

Recherches expérimentales sur la végétation des plantes submergées (en commun avec M. Gratiolet).

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. XXXI, p. 626. — Annales de Chimie et de Physique, 3e série, t. XXXII, p. 41; 1849.)

L'assimilation du carbone par les végétaux est le résultat de la réduction partielle de l'acide carbonique par la partie verte des plantes soumises à la lumière; c'est un fait acquis à la Science depuis les recherches de Th. de Saussure. Dans ce travail, on a cherché à préciser les conditions de cette assimilation, et, dans ce but, on a choisi les plantes aquatiques comme pouvant mieux se prêter à l'expérience, sans se trouver dans des circonstances trop éloignées de leur existence normale.

On a étudié comparativement l'influence de la lumière blanche et de la lumière transmise à travers des verres diversement colorés, sur la production du phénomène; l'influence de la température a été constatée d'une manière certaine : on a vu que, quand la température est ascendante, la réduction de l'acide carbonique n'a pas lieu au-dessous de

15 degrés; mais, une fois que la décomposition de l'acide a commencé, le dégagement d'oxygène peut continuer malgré l'abaissement de la température jusque vers 10 degrés.

L'ammoniaque et les sels ammoniacaux, même à une dose très-faible, agissent comme poison sur les plantes aquatiques. Ce résultat de l'expérience conduit à des conséquences importantes pour l'origine de l'azote des plantes. C'est en s'appuyant sur ces faits que M. Cloëz a été conduit à admettre que les nitrates alcalins et alcalino-terreux sont les agents exclusifs auxquels les plantes empruntent l'azote nécessaire à leur développement.

Les plantes submergées paraissent absorber l'acide carbonique par la face supérieure des feuilles : en exposant ces plantes à la lumière dans de l'eau contenant du carbonate de chaux en dissolution, on voit se former un dépôt grenu d'apparence crétacée à la face supérieure de la feuille, tandis que la face inférieure demeure absolument lisse. La structure anatomique de la feuille pourrait peut-être expliquer cette différence importante au point de vue physiologique.

Le mouvement des éléments absorbés ou exhalés par les plantes aquatiques a été l'objet d'un examen attentif : on a reconnu que les gaz provenant de la décomposition de l'acide carbonique se dirigent constamment de l'extrémité des tiges vers les racines, ou de haut en bas. Le phénomène s'observe sur un tronçon de tige de Potamogeton exposé à la lumière dans de l'eau chargée d'acide carbonique.

LXI.

Composition du gaz exhalé par les plantes aquatiques exposées au soleil.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LVII, p. 354; 1863.)

La présence de l'oxyde de carbone dans le mélange gazeux provenant de la décomposition de l'acide carbonique par les parties vertes des plantes a été signalée par M. Boussingault. L'auteur a cru devoir examiner de nouveau la composition du gaz fourni par les plantes submergées exposées à la lumière. Les moyens d'analyse les plus précis

qui ont été employés n'ont pas indiqué la plus faible trace de gaz combustible.

Une Lettre écrite par M. Boussingault à M. Chevreul, à l'occasion de ce travail, renferme le passage suivant : « ..... Je n'ai pas voulu attendre la publication de la deuxième Partie de mes recherches pour féliciter M. Cloëz sur la parfaite exactitude du résultat qu'il a obtenu. » (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LVII, p. 112. — Voir Boussingault, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LIII, p. 832. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVI, p. 295.)

LXII.

Expériences sur la décomposition de l'acide carbonique par les feuilles diversement colorées.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LVII, p. 834; 1863.)

On admet généralement que l'acide carbonique est décomposé par les plantes sous l'influence de la lumière, et l'on sait le rôle attribué à la chlorophylle dans cette décomposition; cependant quelques chimistes ne croient pas à la nécessité de cette matière pour produire le phénomène, et ils citent à l'appui de leur opinion la végétation et la croissance des plantes à feuilles pourpres.

Le fait est que ces plantes réduisent l'acide carbonique absolument comme si elles avaient des feuilles vertes; mais on ne fait pas attention qu'elles contiennent réellement de la matière verte masquée par la matière rouge, et le mélange de ces deux matières fournit toujours une couleur rabattue, comme on peut l'observer dans toutes les plantes à feuilles pourpres, notamment sur la variété pourpre de l'*Atriplex hortensis*.

J'ai établi, contrairement à l'opinion de Th. de Saussure, opinion partagée par certains physiologistes et reproduite récemment par M. Corenwinder, que les feuilles pourpres ne décomposent l'acide carbonique sous l'influence de la lumière qu'en raison de la matière verte qu'elles contiennent, et que, si l'on emploie des parties de feuilles rouges ou

jaunes complétement dépourvues de chlorophylle, l'acide carbonique n'est plus décomposé.

Les expériences ont été faites comparativement avec des fragments unicolores rouges ou jaunes, découpés dans les feuilles de l'*Amaranthus tricolor,* et dans celles de l'*Amaranthus caudatus.* (Voir Th. de Saussure, *Recherches chimiques sur la végétation,* p. 56. — Corenwinder, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. LVII, p. 266 et 915.)

LXIII.

Assimilation de l'azote des plantes. — Sur le rôle des nitrates dans la végétation.

(Société Philomathique, séance du 1er décembre 1855. — Journal *l'Institut,* 1855, p. 417. — Leçons de Chimie professées en 1861 devant la Société Chimique de Paris, p. 163.)

La question de l'assimilation de l'azote des plantes est une des plus importantes pour la physiologie végétale et la science agricole.

Contrairement à l'opinion généralement reçue, l'auteur considère les nitrates comme l'unique source de l'azote des plantes. Ses expériences démontrent que les sels ammoniacaux ne peuvent pas servir à la nutrition des plantes, s'ils ne rencontrent pas dans le sol les conditions de la nitrification.

M. Bouchardat avait déjà observé antérieurement les effets nuisibles des sels ammoniacaux sur certaines plantes enracinées dans un sol très-humide où l'air ne pouvait pas pénétrer.

On avait contesté ces faits; mais ils sont parfaitement exacts et faciles à expliquer. J'en ai observé un grand nombre du même genre, et je les ai cités à l'appui de mon opinion.

Cette interprétation conduit à considérer les plantes comme de vrais appareils réducteurs, contrairement aux animaux qui fonctionnent comme des appareils d'oxydation. Cette opposition dans les fonctions, qui contribue à conserver l'harmonie de la nature, a été développée éloquemment par M. Dumas dans sa *Statique chimique des êtres organisés.*

LXIV.

Mémoire sur la culture d'une nouvelle plante oléagineuse dans les terrains incultes des bords de la mer.

(Comptes rendus des séances de l'Acad. des Sciences, t. L, p. 573; 1860. — Annales de Chimie et de Physique, 3e série, t. LIX, p. 129. — Mémoires de la Société d'Agriculture.)

Ce travail a valu à son auteur une médaille d'or à l'effigie d'Olivier de Serres, décernée par la Société centrale d'Agriculture.

La graine de Glaucie (*Glaucium flavum*, de C.) renferme environ 40 pour 100 de son poids d'une huile inodore, insipide, comestible, propre à l'éclairage et à la fabrication des savons.

La culture de la Glaucie réussit parfaitement dans les terrains crayeux les plus arides; elle donne aussi de bons résultats dans les sols sablonneux légers les moins fertiles. Il faut éviter, d'après l'expérience acquise, de semer la plante dans les terrains argileux très-riches : elle y donne des tiges molles, très-longues, qui s'affaissent au moment de la floraison, et sont exposées à pourrir, surtout dans les années pluvieuses.

En outre de la Glaucie, j'ai essayé la culture de plusieurs plantes rustiques oléifères dont on pourra plus tard tirer parti. Au nombre de ces plantes se trouvent plusieurs espèces de Crucifères, entre autres le *Sisymbrium acutangulum*, dont la graine, à peu près semblable à la Cameline, fournit une huile propre à l'éclairage.

Dans la famille des Composées se rencontrent aussi de nombreuses espèces, dont la culture a été tentée par l'auteur. Le Chardon-Marie serait une des plus avantageuses, si la maturité des graines était régulière.

LXV.

Observations sur les propriétés vénéneuses que présente l'humeur lactescente sécrétée par les pustules cutanées du Crapaud et de la Salamandre terrestre (en commun avec M. Gratiolet).

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. XXXII, p. 592. et t. XXXIV, p. 729; 1851-1852.)

Le Crapaud commun (*Rana Bufo*), cet animal difforme, repoussant, objet de dégoût et d'effroi, a été considéré autrefois comme dangereux,

et utilisé néanmoins en Thérapeutique. On l'appliquait tout vivant sur la peau dans certaines maladies, notamment pour les plaies venimeuses, les tumeurs scrofuleuses, le cancer, etc.

Il est indubitable qu'on a exagéré singulièrement ses propriétés toxiques, mais il est certain aussi qu'il n'est pas toujours sans action sur l'économie animale. Ces recherches ont démontré, en effet, la présence, dans le liquide lactescent sécrété par les pustules cutanées de cet animal, d'un poison énergique dont l'existence avait été jusqu'alors méconnue ou contestée.

Ce venin possède quelques-unes des propriétés des alcaloïdes; il est insoluble dans l'eau, mais il se dissout en partie dans l'alcool concentré; la solution évaporée laisse un résidu dont l'action sur l'économie animale est encore plus énergique que celle du venin brut.

Le principe actif du venin du Crapaud, isolé au moyen de l'alcool, se dissout aisément dans l'acide chlorhydrique. Cette dissolution, traitée par l'ammoniaque, donne un précipité floconneux blanchâtre qui, après avoir été lavé convenablement et desséché, conserve encore ses propriétés toxiques.

Les symptômes produits par le venin du Crapaud indiquent des propriétés narcotiques très-intenses; il donne lieu ordinairement à des vomissements, et il agit en outre comme purgatif; sa saveur est extrêmement âcre et amère; quand on le pulvérise après l'avoir desséché, la poussière qui s'en élève produit l'effet d'un sternutatoire violent; il peut être introduit à l'état frais ou sec dans le tube intestinal sans occasionner la mort; il se comporte en cela comme la plupart des venins animaux.

Le venin du Crapaud paraît destiné à protéger cet animal contre ses nombreux ennemis; quand il est saisi par un autre animal, il commence par se gonfler avec de l'air, puis il laisse suinter de ses pustules cutanées une gouttelette laiteuse dont l'amertume extrême produit le dégoût et contribue à le sauver.

M. le Dr Vulpian a fait des observations curieuses sur le venin de Crapaud, et principalement sur son mode d'action. Nous avions montré qu'en introduisant quelques gouttes de ce venin sous la peau d'un oiseau ou même d'un Mammifère de grande taille, l'animal ne tarde pas à mourir. M. Vulpian, en vérifiant le fait principal, a constaté que la

mort arrive par un arrêt brusque des mouvements du cœur. Sous ce rapport, le venin de Crapaud ressemble à la digitale et à ses préparations : c'est une observation importante pour la toxicologie au point de vue médico-légal.

Le liquide laiteux contenu dans les pustules cutanées de la Salamandre terrestre est aussi un poison violent; mais les symptômes qu'il produit sont différents de ceux du venin du Crapaud : il donne lieu à des convulsions violentes chez la plupart des animaux, et la mort arrive avant que les mouvements du cœur aient complétement cessé.

LXVI.

Sur les propriétés toxiques du sulfure de carbone et sur l'emploi de ce liquide pour la destruction des rats et des animaux nuisibles qui se terrent.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXIII, p. 185; 1866.)

L'action du sulfure de carbone sur l'économie animale ressemble à celle de l'acide carbonique. Ces deux produits, qui se correspondent par leur composition, ont aussi des propriétés organoleptiques analogues. Tous deux sont des anesthésiques puissants, pouvant produire l'insensibilité ou même la mort quand ils pénètrent en certaine proportion dans les voies respiratoires.

Le sulfure de carbone a été employé par l'auteur avec un grand succès pour la destruction des rats qui pullulaient dans diverses parties du Muséum d'Histoire naturelle. Le maniement du liquide n'expose à aucun danger.

Ce moyen pourra être combiné avec l'emploi de boulettes empoisonnées, quand on ne craindra pas que ces boulettes soient mangées par des animaux domestiques, surtout les oiseaux de basse-cour.

Les animaux morts asphyxiés par l'inhalation de la vapeur de sulfure de carbone ont les poumons fortement congestionnés. Quand on ne pousse pas très-loin l'action du sulfure, les animaux reviennent assez rapidement à la vie.

LXVII.

Nouveau mode de blanchiment des os et de l'ivoire.

(Bulletin de la Société d'Encouragement, 3e série, t. I, p. 482; 1874. — Bulletin de la Société chimique de Paris, t. XXII, p. 228.)

Pendant longtemps on a eu recours à l'action simultanée de la lumière, de l'air et de l'humidité pour blanchir l'ivoire et les os : c'est un procédé lent et incertain dont les effets ne persistent pas bien longtemps; au moins pour les os, on voit au bout de quelque temps la matière grasse contenue dans le tissu osseux apparaître à la surface des os avec une coloration jaune sale et exhaler une odeur des plus désagréables.

En soumettant à l'action de la lumière des os graisseux recouverts d'essence de térébenthine, le blanchiment se fait très-rapidement, et il est définitif et persistant, parce que la matière grasse des os se trouve dissoute et enlevée par l'essence.

Le même procédé peut être appliqué à l'ivoire : une exposition de trois à quatre jours au soleil suffit pour donner un blanchiment parfait.

Cette action de l'essence s'exerce également sur les bois et sur d'autres corps : j'ai obtenu d'excellents résultats avec le hêtre, le charme, l'érable.

Le mode d'action de l'essence dans les conditions des expériences est facile à expliquer. Ce liquide emprunte de l'oxygène à l'air, puis il cède ce corps à des matières plus oxydables; il ne sert donc en quelque sorte que de véhicule au véritable agent de blanchiment, qui est l'oxygène.

VARIA.

LXVIII.

Sur les propriétés utiles de quelques espèces d'Eucalyptes.

(Bulletin de la Société d'Encouragement, 2e série, t. XVII, p. 342.)

LXIX.

Observations sur la désinfection des cours d'eaux qui reçoivent les résidus des usines.

(Bulletin de la Société d'Encouragement, 2e série, t. XVII, p. 375.)

LXX.

Rapport sur le féculomètre de M. Bloch.

(Bulletin de la Société d'Encouragement, 2e série, t. XX, p. 553.)

LXXI.

Rapport sur une réclamation des fabricants de papier, au sujet de l'impôt projeté sur le sel marin employé dans les fabriques de produits chimiques.

(Bulletin de la Société d'Encouragement, 3e série, t. I, p. 3.)

LXXII.

Progrès réalisés dans la fabrication des tapisseries et tapis des manufactures des Gobelins et de Beauvais.

(Bulletin de la Société d'Encouragement, 3e série, t. II, p. 67.)

LXXIII.

Rapport sur la fabrication du superphosphate de chaux, par MM. Michelet et Thibault.

(Bulletin de la Société d'Encouragement, t. II, p. 228.)

LXXIV.

Rapport sur le nouveau saccharimètre de M. Laurent (en commun avec M. de Luynes.)

(Bulletin de la Société d'Encouragement, t. III, p. 671.)

3439 PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS, QUAI DES AUGUSTINS, 55.



SUPPLÉMENT

À LA

NOTICE PUBLIÉE EN 1877

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. S. CLOËZ,

EXAMINATEUR DES ÉLÈVES A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE.

LXXV.

Note sur la présence normale du cuivre dans le sang des animaux sauvages herbivores.

(Bulletin de la Société chimique de Paris, t. XXVII, p. 196; 1877.)

La présence du cuivre dans le sang de l'homme et des animaux domestiques a été constatée déjà par divers chimistes; mais on a en général considéré, avec quelque apparence de raison, le fait comme accidentel et pouvant être attribué le plus souvent aux ustensiles employés dans la préparation des aliments.

En 1870, j'avais eu l'occasion de soumettre à l'analyse le résidu de l'incinération du sang d'un chevreuil tué aux Essarts, dans les bois de M. Chatin; j'avais constaté la présence d'une quantité appréciable de cuivre dans la partie de la cendre insoluble dans l'eau.

Comme mon travail n'avait pas spécialement pour objet la recherche du métal trouvé, je n'avais pas pris les précautions nécessaires pour

écarter les causes d'erreur qui ont pu fausser le résultat de mon observation.

En 1877, j'ai pu répéter l'expérience sur du sang de chevreuil encore et faire la même constatation, en évitant soigneusement toutes les causes de l'introduction accidentelle du cuivre dans les produits traités ou dans les réactifs employés.

J'ai trouvé environ $5\frac{1}{2}$ milligrammes de cuivre par kilogramme de sang frais ; c'est une quantité assez faible sans doute, mais dont il faudrait cependant tenir compte en médecine légale, dans les cas supposés d'empoisonnement par les sels de cuivre.

L'origine du cuivre trouvé dans le sang d'un animal sauvage vivant librement au milieu des bois, loin des établissements industriels où l'on manipule des préparations cuivriques, doit être attribuée aux végétaux qu'il mange plutôt qu'à l'eau qu'il boit. J'ai pu constater, en effet, que le sang du lièvre, animal sauvage qui ne boit pas, contient également à l'état normal une quantité notable de cuivre.

LXXVI.

Note sur une matière minérale d'apparence vitreuse qui se forme sur les roches du littoral de la Méditerranée.

(Bulletin de la Société géologique de France, 3e série, t. VI, p. 84; 1878.)

Le calcaire magnésien du cap Ferrat et de la côte de Nice présente, dans la partie qui reçoit l'embrun des vagues, une sorte de vernis noirâtre, déposé sous la forme d'une couche irrégulière plus ou moins épaisse présentant de nombreuses saillies mamelonnées, peu volumineuses.

L'apparence seule de ce dépôt l'a fait considérer comme un produit silicaté ; mais sa nature est différente, car j'ai pu constater qu'il est formé essentiellement de carbonate de chaux mélangé avec une faible proportion de matière organique.

Ce dépôt vitreux doit avoir pour origine le carbonate de chaux dissous dans l'eau de mer au moyen de l'acide carbonique. Dans les gros temps, quand la mer est agitée, que les lames viennent se briser avec violence contre les roches de la côte, l'acide carbonique se dégage en partie

et le carbonate de chaux se sépare, mélangé à la matière organique sous la forme d'une écume qui, projetée à une certaine hauteur par la vague, se dépose sur les rochers en saillie et se dessèche au soleil en formant une croûte vernissée et des mamelons irréguliers isolés, plus ou moins volumineux. Ce dépôt, d'ailleurs, n'est pas spécial au calcaire magnésien, on le retrouve sur les roches feldspathiques de la Corse; les schistes feuilletés du littoral de la province d'Oran sont également recouverts d'un enduit vernissé dont la composition doit être la même, à en juger par analogie.

LXXVI.

Nature des hydrocarbures produits par l'action des acides sur la fonte blanche miroitante manganésifère.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXXV, p. 1003; 1877.)

Dans mes premières expériences, j'avais employé l'acide chlorhydrique étendu d'eau pour dissoudre la fonte blanche, mais j'ai fait la remarque que les hydrocarbures homologues de l'éthylène et représentés par la formule générale $C^{2n}H^{2n}$ ont la propriété de se combiner facilement avec cet acide, et le mélange des combinaisons formées avec les hydrocarbures forméniques $C^{2n}H^{2n+2}$ complique beaucoup le procédé de séparation. Il y a donc nécessité d'éviter la formation de ces composés chlorhydriques; on y parvient en employant exclusivement dans le traitement l'acide sulfurique étendu au lieu d'acide chlorhydrique. Dans ces conditions, les hydrocarbures formés restent libres et l'on arrive à les séparer par un grand nombre de distillations fractionnées.

Dans le présent travail, j'ai étudié spécialement les hydrocarbures forméniques, séparés par décantation de l'acide sulfurique concentré qu'ils surnagent et qui ne les attaque pas. J'en ai séparé, par des distillations fractionnées faites sous une faible pression, un certain nombre de produits définis qui paraissent identiques avec quelques-uns de ceux qui ont été extraits des huiles de pétrole et étudiés par MM. Pelouze et Cahours.

Cette identité de produits carbonés complexes, obtenus par l'action

de composés minéraux sans l'intervention de la vie, vient à l'appui de l'opinion de certains géologues relativement à l'origine des huiles de pétrole.

A un autre point de vue purement chimique, relativement à la synthèse des espèces dites organiques, la reproduction d'un grand nombre de ces espèces pourra être réalisée en partant des hydrocarbures forméniques ou éthyléniques fournis par la fonte blanche, comme on l'a fait souvent déjà, en prenant comme point de départ l'acétylène, obtenu par M. Berthelot, par la combinaison directe du carbone avec l'hydrogène.

Les hydrocarbures saturés, examinés dans mon Mémoire, n'absorbent pas l'acide chlorhydrique gazeux, ni l'oxygène de l'air; ils se distinguent nettement, sous ce rapport, des hydrocarbures éthyléniques, capables d'absorber un volume considérable de chacun de ces gaz, et qui sont de plus solubles dans l'acide sulfurique fumant.

L'intérêt de mon nouveau travail se trouve principalement dans la nature des composés hydrocarbonés : c'est un fait nouveau très-important d'avoir reconnu et isolé des produits liquides artificiels, identiques avec ceux qu'on trouve dans le sol.

LXXVIII.

Production d'hydrogènes carbonés liquides et gazeux par l'action de l'eau pure, sur un alliage carburé de fer et de manganèse.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXXVI, p. 1248.)

L'hypothèse de la formation des huiles de pétrole naturelles, ce combustible de l'avenir, par l'action de l'eau acidulée sur des métaux carburés, paraît difficile à démontrer; mais il en serait tout autrement si l'on pouvait produire avec de l'eau pure les mêmes phénomènes qu'avec l'eau acidulée. C'est précisément ce que je suis parvenu à réaliser, après de nombreux essais faits sur la fonte blanche et sur divers échantillons de ferromanganèse de Terre-Noire.

La fonte blanche est attaquable par la vapeur d'eau dans les mêmes conditions que le fer, c'est-à-dire au rouge; on obtient ainsi comme produits gazeux beaucoup d'hydrogène, un peu d'oxyde de carbone et des traces de formène.

Avec du ferromanganèse, contenant 38 pour 100 de manganèse, les résultats sont les mêmes, à cela près qu'il n'est pas nécessaire de chauffer jusqu'au rouge.

Mais, en employant une fonte de manganèse, obtenue en chauffant au fourneau à vent de l'oxyde de manganèse naturel avec du charbon dans un creuset de graphite, on produit facilement, à la température de l'ébullition de l'eau, tous les hydrocarbures forméniques et éthyléniques obtenus par l'action de l'eau acidulée sur la fonte blanche.

Les résultats sont les mêmes en prenant un nouveau ferromanganèse de Terre-Noire contenant, pour 100 parties, 82 de manganèse, 9,5 de fer et 5 de carbone combiné. Les métaux s'oxydent facilement par l'action de l'eau bouillante; il se dégage beaucoup d'hydrogène qui entraîne des produits huileux hydrocarbonés semblables à ceux de la fonte.

Le mélange des oxydes reste dans le ballon où la réaction a eu lieu, sous la forme d'une bouillie claire, très-acide d'oxygène; la suroxydation est rapide, et peut-être arrivera-t-on jusqu'à la production du bioxyde de manganèse.

Il est à remarquer que dans cette réaction le fer est oxydé complétement à la température de 100 degrés comme le manganèse, en quelque sorte par entraînement, absolument comme dans le cas d'un alliage de platine et d'argent, entièrement soluble dans l'acide azotique, bien que le platine seul soit inattaquable par cet acide.

LXXIX.

Production artificielle du natron par l'action du carbonate de magnésie sur le chlorure de sodium.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXXVI, p. 1446.)

La formation du carbonate de soude naturel ou natron, qu'on trouve sur les bords de certains lacs salés, a été attribuée par Berthollet à l'action du chlorure de sodium sur le carbonate de chaux. Il devrait se faire dans ces conditions, en même temps que le sel alcalin, du chlorure de calcium soluble. Mais on sait que ces sels ne peuvent pas coexister dans la même dissolution, en présence de l'eau; ils se dé-

composent réciproquement en donnant du carbonate de chaux et du sel marin, c'est-à-dire les produits générateurs.

Si, au lieu de carbonate de chaux neutre ou à l'état de bicarbonate, on emploie du carbonate de magnésie dissous dans un excès d'acide carbonique et qu'on ajoute du chlorure de sodium à la liqueur, il pourra y avoir réellement décomposition, parce que les sels solubles de magnésie ne sont pas, comme les sels de chaux, précipités par le bicarbonate ou même le sesquicarbonate de soude.

L'expérience a confirmé complétement les prévisions théoriques. En soumettant à l'évaporation spontanée, à l'air libre ou dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique, une dissolution aqueuse de bicarbonate de magnésie, additionnée de chlorure de sodium pur, on voit, au bout de quelques jours, se former d'abord quelques cristaux insolubles de carbonate de magnésie; il se dépose ensuite du sel marin en petite quantité, puis, finalement, une croûte saline opaque légèrement efflorescente : il se produit en outre du chlorure de magnésium.

En reprenant le résidu parfaitement sec de l'évaporation par une petite quantité d'eau, on obtient une solution franchement alcaline au papier rouge de tournesol, précipitant abondamment par le chlorure de calcium, ainsi que par la potasse et le phosphate de soude ammoniacal. Cette dissolution se trouble par l'ébullition de la même façon qu'une dissolution de chlorure de magnésium additionnée de sesquicarbonate de soude.

Ces caractères indiquent la présence simultanée dans la liqueur d'un sel soluble de magnésie et d'un bi ou sesquicarbonate alcalin.

Je ne prétends pas dire que le carbonate de soude naturel ne peut pas avoir une origine différente. Celle que j'indique a l'avantage d'expliquer la présence du carbonate de soude souvent mélangé de chlorure de sodium sur les bords de certains lacs salés de l'Orient ; elle montre en même temps la cause productive de la quantité énorme de chlorure de magnésium qu'on trouve dans ces lacs.

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
4302 Quai des Augustins, 55.